

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВПО «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Библиотека научных разработок
и проектов МГСУ

Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Смирнов

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Москва 2011

УДК 691+693.5
ББК 38.3
К 68

СЕРИЯ ОСНОВАНА В 2008 ГОДУ

Рецензенты:

академик РААСН, доктор технических наук, профессор *У.Х. Магдеев*,
член-корр. РААСН, доктор технических наук, профессор *В.Т. Ерофеев*

Монография рекомендована к публикации научно-техническим советом МГСУ

Королев, Е.В.

К 68 Строительные материалы вариатропно-каркасной структуры : монография / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Смирнов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет». – Москва : МГСУ, 2011. – 304 с.

ISBN 978-5-7264-0571-1

В монографии освещены вопросы создания строительных материалов вариатропно-каркасной структуры с матрицами различных видов. Предложен метод синтеза строительных материалов вариатропно-каркасной структуры на основе системного подхода с проведением декомпозиции критериев качества, выделением основных управляющих рецептурно-технологических факторов, разработкой методики выбора компонентов и алгоритма создания материалов.

Представлены результаты исследования процессов структурообразования, физико-механических и эксплуатационных свойств крупнопористых каркасов, пропиточных композиций и вариатропно-каркасных строительных материалов. Предложены алгоритмы численного исследования формирования крупнопористых каркасов и методы проектирования состава с учетом внутренних напряжений и определения энергетических характеристик процесса разрушения.

Для научных работников и специалистов, занятых в сфере архитектуры и строительства, аспирантов и студентов высших технических учебных заведений.

Печатается при поддержке ГК 16.518.11.7080 от 26.08.2011 г.

**УДК 691+693.5
ББК 38.3**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение.....	6
1. Традиционные каркасные бетоны.....	8
1.1. Свойства и технология изготовления каркасных строительных материалов.....	8
1.2. Металлобетоны. Разновидности, составы, свойства и способы получения.....	13
1.3. Ионизирующие излучения. Требования к материалам защиты.....	22
1.4. Традиционные радиационно-защитные композиционные материалы.....	25
1.5. Предпосылки и опыт применения серных бетонов и металлобетонов в специальном строительстве.....	33
2. Методологические принципы создания строительных материалов вариативно-каркасной структуры.....	35
2.1. Полиструктурная теория.....	35
2.1.1. Основные закономерности формирования микроструктуры композитов.....	35
2.1.2. Основные закономерности формирования макроструктуры композитов.....	39
2.2. Системные представления о строительных материалах.....	43
2.3. Выбор типа структуры.....	50
2.4. Декомпозиция системы критериев качества материалов вариативно-каркасной структуры.....	53
2.5. Методика определения управляющих рецептурно- технологических факторов.....	61
2.6. Методики уменьшения количества альтернатив.....	67
2.6.1. Выбор вида вяжущего вещества.....	67
2.6.2. Выбор вида наполнителя.....	71
2.6.3. Выбор вида заполнителя.....	74
2.7. Преодоление неопределенностей целей при многокритериальной оптимизации.....	79
3. Моделирование структуры и свойств строительных материалов вариативно-каркасной структуры.....	94
3.1. Модель формирования крупнопористого каркаса.....	98
3.2. Модель пропитки каркаса.....	108
3.3. Модели процессов переноса.....	113
3.4. Коммерческие и свободные пакеты моделирования.....	114
3.5. Расчетный алгоритм и его реализация.....	117
3.6. Численный эксперимент.....	121
3.6.1. Формирование крупнопористого каркаса.....	121
3.6.2. Пропитка каркаса.....	132
3.6.3. Внутренние напряжения на стадии охлаждения.....	139
3.6.4. Радиационный разогрев.....	141

4. Структура и свойства каркасов.....	146
4.1. Средняя плотность и пустотность.....	146
4.2. Пропиточная способность каркасов.....	150
4.3. Прочностные и деформативные свойства.....	157
4.4. Теплофизические и специальные свойства.....	164
4.5. Многокритериальная оптимизация составов каркасов.....	166
5. Структурообразование пропиточных композиций.....	169
5.1. Твердофазные реакции на границе раздела.....	169
5.2. Смачиваемость наполнителей расплавом серы.....	178
5.3. Внутренние напряжения.....	180
5.4. Средняя плотность и пористость.....	192
5.5. Прочность.....	195
5.6. Выбор кинетической модели деструкции композиционных материалов. Химическая стойкость.....	203
5.7. Морозостойкость и термостойкость.....	212
5.8. Теплофизические свойства.....	220
5.9. Радиационно-защитные свойства.....	224
5.10. Многокритериальная оптимизация составов пропиточных композиций.....	228
6. Радиационно-защитные строительные материалы вариатропно-каркасной структуры на основе многофазных пропиточных композиций.....	233
6.1. Проектирование составов строительных материалов вариатропно-каркасной структуры на основе многофазных пропиточных композиций.....	233
6.2. Физико-механические свойства.....	241
6.3. Эксплуатационные свойства.....	250
6.3.1. Химическая стойкость.....	250
6.3.2. Термо- и морозостойкость.....	252
6.3.3. Теплофизические свойства.....	256
6.3.4. Специальные свойства.....	257
7. Радиационно-защитные металлобетоны вариатропно- каркасной структуры.....	261
7.1. Проектирование состава радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры.....	261
7.2. Смачиваемость поверхности заполнителя расплавом.....	269
7.3. Средняя плотность и пористость.....	274
7.4. Физико-механические свойства.....	278
7.5. Теплофизические свойства.....	282
7.6. Эксплуатационные свойства.....	283
7.6.1. Химическая стойкость.....	283
7.6.2. Сопротивление удару.....	289
7.6.3. Термическая прочность.....	290
7.6.4. Специальные свойства.....	291
Заключение.....	294
Библиографический список.....	295

ПРЕДИСЛОВИЕ

Достижением полиструктурной теории как единой системы научных представлений о структурообразовании и свойствах композиционных материалов является создание каркасных строительных материалов, получаемых посредством пропитки подготовленного каркаса из крупного заполнителя связующим. Такая технология позволяет на стадии проектирования вырабатывать критерии для оптимизации структуры каркаса и связующего композитов, что обеспечивает получение материала с заданными свойствами на основе различных компонентов, в том числе малосовместимых.

До настоящего времени существовал ряд нерешенных проблем в технологии изготовления каркасных строительных материалов. В частности, литейные технологии изготовления не обеспечивают однородного распределения заполнителя по объему изделия и, следовательно, не гарантируют высокого качества материала. Решить эту задачу можно путем формирования вариатропно-каркасной структуры: предварительного формования каркаса из заполнителя с жесткой фиксацией отдельных зерен с последующей пропиткой каркаса связующим. Различные аспекты каркасной технологии, включая свойства структурных уровней материала, являются предметом анализа в данной работе.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование традиционных и внедрение новых технологий требует привлечения эффективных и долговечных строительных материалов функционального назначения, обеспечивающих экологическую безопасность и экономическую целесообразность различных производств.

Рациональным направлением создания таких материалов является разработка строительных композитов, получаемых совмещением в конгломерат разнородных компонентов, определяющих его функциональные свойства.

При разработке композиционных материалов необходимо решить две основные задачи:

- 1) осуществить выбор компонентов;
- 2) определить рецептуру и режимы технологического процесса изготовления, обеспечивающие получение материала с оптимальной структурой и заданными свойствами.

Выбор компонентов для химически стойких композитов специального назначения осуществляется по результатам анализа взаимодействия агрессивных сред с веществом материала. Критерием выбора компонентов для радиационно-защитных композитов служит получение химического состава, обеспечивающего эффективное поглощение излучения, или относительную «прозрачность» материала к радиации.

Для использования на объектах специального строительства перспективными являются металлобетоны, сочетающие свойства пластичных металлических матриц и каменного заполнителя, а также серные каркасные бетоны, изготавливаемые на основе многотоннажного попутного продукта нефтехимической отрасли.

Основной научно-технической задачей при разработке материалов является установление взаимосвязи состава, рецептурно-технологических параметров, структуры и свойств. Важнейшим отличием композитов от механических смесей является наличие межфазных границ, определяющих интенсивность процессов формирования структуры. Поэтому изучение структурообразования материала, разработка способов и поиск компонентов для повышения качества, а также уточнение существующих и введение новых характеристик, позволяющих совершенствовать методы проектирования и прогнозирования влияния рецептуры на свойства композита, имеют

важное научно-практическое значение, способствуют развитию теории композиционных материалов и позволяют разработать методологические основы для создания строительных материалов вариативно-каркасной структуры.

Эффективным методом анализа сложных систем, позволяющим исследовать процессы структурообразования материала при различных сочетаниях рецептурно-технологических факторов изготовления и условий эксплуатации, является математическое моделирование. Как «третий метод познания» математическое моделирование сочетает достоинства теоретических и экспериментальных методов и дает возможность принятия решений о рациональных сочетаниях управляющих воздействий на этапе разработки.

Теоретической и методологической основой представленных исследований являются разработки ведущих ученых в области строительного материаловедения, механики разрушения композитов, современного бетоноведения, системного анализа и математического моделирования: Ю.М. Баженова, Г.М. Бартенева, А.Н. Бобрышева, П.И. Боженова, А.Н. Волгушева, А.М. Данилова, А.С. Диденкула, В.Т. Ерофеева, А.Д. Зимона, М.Х. Карапетьянца, П.Г. Комохова, Е.В. Королева, Н.И. Макридина, М.А. Меньковского, Н.И. Моисеева, В.В. Патуроева, А.П. Прошина, Р.З. Рахимова, П.А. Ребиндера, И.А. Рыбьева, В.П. Селяева, Ю.А. Соколовой, В.И. Соломатова, Н.Б. Урьева, В.М. Хрулева, В.Д. Черкасова, Е.М. Чернышова, С.В. Федосова, Ю.И. Орловского, М.Ш. Оспановой, О.Л. Фиговского, В. Би, Т.А. Сулливана, Дж. Хо, Р. Вудхамса, А. Ортеги, Ф. Паррета, Р. Лува, А. Врума, И. Жордана, Ж. Гилота, М. Кьюни, Т. Тадахино, Т. Масато, И. Томохиро, Н. Сейя, А. Эклер, Г. Минке, Ф.Ф. Ленга, Т. Ри и др.

1. ТРАДИЦИОННЫЕ КАРКАСНЫЕ БЕТОНЫ

1.1. СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАРКАСНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время одним из перспективных направлений получения строительных материалов с заданным комплексом свойств и направленной макроструктурой является предложенная школой В.И. Соломатова [1] технология изготовления каркасных бетонов.

По каркасной технологии зерна заполнителя предварительно обрабатывают наполненным или ненаполненным вяжущим и укладывают в форму. В результате твердения формируется каркас крупнопористого бетона, соответствующий форме изделия. В качестве вяжущих для склеивания зерен заполнителя могут быть использованы термореактивные смолы, полимербитумные материалы, латексы, минеральные вяжущие (портландцементы, стекло, гипс и др.). Эффективны также вяжущие термопластичного твердения, позволяющие резко сократить длительность технологического процесса. Пустоты каркаса заполняют полимерным или иным связующим с применением различных технологий. При этом свойства связующих мастик регулируются введением пластификаторов, ПАВ или разжижителей в определенном температурном режиме.

Каркасная технология эффективна для производства штучных изделий и монолитных покрытий на основе легких композиционных строительных материалов с пористыми и полыми заполнителями. В этом случае исключается необходимость использования пригруза бетонной смеси при формовании изделий. Каркасная технология снижает на 10...15 % расход связующего, обеспечивая повышенные конструкционные и эксплуатационные свойства изделий.

Структура каркасного композита представляет собой совокупность склеенных друг с другом зерен крупного заполнителя или волокон, пустоты между которыми заполнены мастикой. Физико-технические свойства каркасных композитов определяются: свойствами клея, заполнителей и мастики; особенностями взаимодействия на границах «заполнитель – клеевой слой» и «каркас – мастика»; характером геометрической упаковки заполнителей в каркасе [2].

Основными требованиями к клею каркаса, наряду с бездефектностью, высокой прочностью (при растяжении, сжатии, сдвиге) и долговечностью, являются также высокая адгезия клея к поверхности заполнителей и способность релаксировать напряжения, возникающие от усадочных и температурных деформаций мастики, а также

при механическом нагружении композита. Этим требованиям в большей степени отвечают ненаполненные и малонаполненные композиты.

К пропиточным композициям (матрицам) наряду с высокой адгезионной прочностью к поверхности каркаса и долговечностью в условиях воздействия различных агрессивных сред при изготовлении некоторых изделий могут предъявляться высокие требования в части усиления прочности и жесткости. В качестве пропиточных матриц пригодны композиции с различной степенью наполнения.

В каркасных композитах зерна заполнителя контактируют между собой через тонкие прослойки связующего. В объеме изделия заполнители располагаются хаотично с разными числами контактов. Хаотическая укладка образуется элементарными регулярными упаковками: гексагональными, кубическими и пр. Основным показателем, определяющим качество структуры каркаса, служит пропускная способность, позволяющая заполнить поровое пространство связующим. Пропускная способность каркаса определяется из отношения размеров заполнителя каркаса к размеру наполнителя связующего, а также вязкостью связующего. Качественная пропитка каркаса будет возможна только тогда, когда размеры наполнителя связующего (матрицы) будут находиться в определенном соотношении с размерами поровых каналов каркаса. В работе [2] предложена зависимость, позволяющая подбирать заполнители и наполнители каркасного композита по известной толщине оболочки на зернах каркаса:

$$r = 0,14\sqrt{R^2 + 0,9(R + \delta)^2},$$

где r и R – соответственно, радиусы наполнителя и заполнителя; δ – толщина оболочки на зернах.

Поступление вязущего в поровые каналы каркаса можно отождествить с фильтрацией вязкой жидкости в пористой среде. Способность пористой среды пропускать через себя жидкость зависит от ее вязкости и диаметра пор. Процесс пропитки каркаса при использовании вязких матриц можно описать известным уравнением Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 Q l},$$

где η – вязкость жидкости; ΔP – капиллярное давление; r – радиус поры в каркасе; Q – расход жидкости; l – длина капилляра. Вязкость связующих зависит от формы, размера и массы частиц, функции их распределения по размерам, объемного содержания и пр.

Прочность каркасных композиционных материалов определяется многими факторами: прочностью каркаса и мастики, соотношением их прочностных и упругих свойств, степенью адгезионного взаимодействия между заполнителем, клеем каркаса, матрицей и пр. [2].

В качестве показателя, характеризующего действительную прочность бетона в конструкции, рассматривают призмную прочность. Известно, что призмная прочность бетонов ниже, чем прочность, получаемая при испытании кубов. При этом соотношение R_{pr} / R_{cb} призмной прочности к кубиковой изменяется от 0,6 до 1,0 в зависимости от вида применяемых бетонов (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Прочность каркасного полимербетона на различных вяжущих [2; 3]

Прочность	Вид вяжущего		
	на основе смолы ПН-1	на основе компаунда К-153	на основе компаунда ЭКР-22
Призмная	40,2	38,4	40,6
Кубиковая	38,5	35,4	39,1

Большое разнообразие связующих и заполнителей позволяет получать каркасные композиты с различными физико-механическими показателями. Анализ результатов ранее проведенных исследований [3] свидетельствует о высокой прочности каркасных композитов (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Прочность (МПа) каркасных композитов на различных связующих и заполнителях [2; 3]

Вяжущее	Вид крупного заполнителя			
	гранитный щебень	термит	керамзит	фторопласт
Гипс	10	—	8	15
Цемент	39	—	35	38
Полимерцемент	42	—	38	40
ПН-1	91	59	42	—
ЭД-20	97	67	51	—
Эпилок	—	—	—	83

Этот показатель в зависимости от прочности, формы и шероховатости поверхности крупного заполнителя варьируется в широких пределах. Более высокая прочность при сжатии соответствует композитам на эпоксидных связующих и гранитном заполнителе.

Деформативность регулируется также толщиной клеевого слоя каркаса и матрицей. Жесткие клеи позволяют получать композиты с повышенными значениями модуля упругости, а вязкоупругие – с пониженными. Увеличить жесткость каркасных композитов можно введением в состав каркаса дисперсной арматуры и кварцевого песка, а также добавлением в состав матрицы кварцевого наполнителя. Наибольший эффект в этом случае достигается при введении жестких углеродных волокон в количестве 2,5 % от массы заполнителей. При введении пластифицирующих добавок, как в каркас, так и в мастику, модуль упругости понижается.

Изготовление композиционных строительных материалов и изделий по каркасной технологии включает несколько этапов:

- 1) подготовка компонентов каркаса, приготовление смеси заполнителей, формование и отверждение каркаса;
- 2) подготовка компонентов пропиточной матрицы, приготовление смеси и пропитка каркаса;
- 3) отверждение, распалубка и складирование изделий.

Особенности изготовления композиционных материалов по каркасной технологии, заключающиеся в предварительном изготовлении каркасов из крупнопористых смесей с последующим заполнением пустот в отвердевшем каркасе мастикой (при этом каркас и мастика могут быть сформованы на различных связующих и заполнителях), позволяют получать композиты, сочетающие самые разные, даже несовместимые по традиционной технологии, компоненты.

В [2] предложены некоторые виды строительных материалов и изделий, получаемые по каркасной технологии. Конструкционный каркасный бетон обладает оптимальной структурой и повышенной статической и динамической прочностью.

Это позволяет применять его для изготовления ряда надежных строительных изделий и конструкций.

1. *Теплоизоляционный каркасный бетон.* Получаемые на основе пористых заполнителей такие материалы являются эффективными в конструкциях трехслойного поперечного сечения. В данном случае при изготовлении каркаса необходимо принимать меры, предотвращающие впитывание клея в поры заполнителей.

2. *Изделия трехслойного поперечного сечения.* Изготавливаемые за два цикла формования [2], они могут включать в зависимости от назначения как комплекс связующих, так и одно из них. Плиты состоят из двух крайних плотных бетонных слоев и среднего – из крупнопористого бетона.

3. *Полимербетонные каркасные полы.* Технология устройства покрытий полов из каркасных полимербетонов включает следующие операции: грунтовку (пропитку) поверхности бетонного основания пола, нанесение гидроизоляции (эластичного подслоя) и каркасной смеси, пропитку каркаса с одновременным нанесением декоративного лицевого слоя [2].

4. *Облицовочные плитки.* Изготавливают плитки следующим образом: обрабатывают поверхность крупного заполнителя связующим раствором в количестве 3...6 % от его массы, укладывают смесь в форму и подвергают вибрации до образования нижнего лицевого и верхнего крупнопористого слоев. После отверждения плитку крупнопористой стороной укладывают в мастику соединительной прослойки, которая заполняет пустоты крупнопористого слоя, а затем – при получении плиток декоративного назначения – в заполнители различного цвета.

5. *Каркасные полимерцементные бетоны.* При изготовлении данного вида материалов заполнители склеиваются полимерными клеями, а в качестве матрицы используется цементный или полимерцементный раствор. Причем наиболее эффективно применение для склеивания полимерных соединений, твердеющих во влажных средах одновременно с цементной матрицей.

6. *Электропроводящие каркасные композиты для защиты от электромагнитных излучений.* В этом случае получают композиты с большей долей в материале токопроводящих компонентов, обеспечивающих цепочную проводимость. При строительстве специальных зданий и сооружений наряду с электропроводящими композитами требуются бетоны с высокими диэлектрическими свойствами.

Электропроводность бетонов может быть резко снижена при их изготовлении по каркасной технологии. Сначала зерна заполнителя склеивают в каркас тугоплавким битумом, затем обрабатывают легкоплавким битумом, а после отверждения пустоты каркаса заполняют цементным раствором [2].

1.2. МЕТАЛЛОБЕТОНЫ. РАЗНОВИДНОСТИ, СОСТАВЫ, СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Впервые композиционные материалы, совмещающие металлический слой с каменным, были предложены в 1930-е гг. Тогда были разработаны двухслойные изделия, изготавливаемые заливкой твердых каменных масс расплавленным металлом. Процесс получения таких изделий получил название *камнирование*, а изделия – *сталекамни*. Использовать сталекамни предполагалось в качестве массивных станин.

Дальнейшее развитие это направление получило только в 1970-е гг., когда возникли проблемы с эксплуатацией аэродромных покрытий для самолетов с вертикальным взлетом [4] и созданием высокопрочных несущих конструкций для подземных сооружений [5]. Для решения данных задач был предложен новый эффективный композиционный материал – металлобетон. По определению В.И. Соломатова и Ю.Б. Потапова с сотрудниками, которым принадлежит приоритет разработки данного композита, его называют метон, а по определению Г.А. Задворнева – алюмогранит (по названию компонентов).

Металлобетоны – это искусственные макрогетерогенные композиционные материалы, включающие пластичную металлическую матрицу и твердые неметаллические включения (заполнители и наполнители). В зависимости от области применения в качестве матриц могут использоваться как чистые (технические) металлы (алюминий, свинец, медь, олово, железо, цинк), так и их сплавы. Металлические матрицы имеют ряд преимуществ по сравнению с используемыми в строительных материалах традиционными вяжущими – полимерными, цементными и др. Эти преимущества обеспечиваются низкой чувствительностью производимых материалов к колебаниям температур, высокими показателями прочности, пластичности, вязкости и качества поверхности, хорошими технологическими и литейными свойствами используемых металлов.

Внесение в металлическую матрицу заполнителей и наполнителей разного состава в определенных соотношениях не только позволяет достичь значительной экономии металла, но и создает возможность целенаправленного изменения физико-механических и декоративных свойств металлобетонного изделия. Для заполнения матриц можно применять крупные гранулы горных пород и минералов, отходы камнепиления, стекольный и керамический бой, отходы минераловатного и стекловатного производств, металлургические шлаки, а также специально изготовленные армирующие элементы – ша-

рики и волокна из стекла, керамики, фарфора и пр. Наполнители представляют собой мелкодисперсные фракции (порошки) заполнителей, отходы абразивов и др.

Исследования по разработке технологии металлобетонов различных составов и определению их свойств были проведены В.И. Соломатовым, Ю.Б. Потаповым, Б.М. Лаптевым [4; 6–8], Г.А. Задворновым [5; 9; 10] и др.

Структура и свойства металлобетонов определяются следующими факторами [11]:

1) физико-химическими и механическими свойствами металлических матриц и армирующих компонентов, характером взаимодействия между ними в процессе изготовления и эксплуатации;

2) геометрическими факторами (размеры, форма и соотношение компонентов; размеры изделия);

3) технологическими факторами подготовки компонентов и изготовления изделия (предварительная обработка поверхности армирующих элементов, температура и внешние воздействия при изготовлении металлобетонов).

В [4; 7; 8] приведены отрывочные и противоречивые сведения о влиянии всех трех групп факторов на свойства металлобетонов. В частности, в [8] рассматривается влияние на прочность металлобетонных композитов, обработки поверхности заполнителей поверхностно-активными веществами или веществами-добавками (растворами неорганических и органических кислот, щелочей, солей, жиров, жидкого стекла и некоторых др.) и на основе экспериментальных данных по исследованию прочностных характеристик делается вывод, что вещества-добавки не только очищают поверхность заполнителей, но и способствуют образованию химических связей на границе раздела при возникновении переходной тонкой прослойки, через которую происходит взаимодействие разнородных материалов матрицы и заполнителей, что обеспечивает увеличение прочности на границе раздела фаз и в целом всего композита [4; 8; 12–27].

При проведении металлографического анализа установлено образование на границе раздела фаз «алюминиевый сплав – гранит» нового соединения Al_2O_3 , не обнаруженного в исходных компонентах методом рентгенофазового анализа [28]. Также в указанной работе отмечается, что при совмещении пластичной матрицы (алюминия) и каменного заполнителя (гранита) образуется плотный контакт без пор и трещин, формирование которого обеспечивается физико-

химическими процессами смачивания. Краевой угол смачивания зависит от природы металла и каменной подложки: при плохом смачивании на границе раздела фаз образуются только физические связи, а при хорошем смачивании – химические соединения (например, при взаимодействии расплавов МЛ 3 и ЦА4М1 с гранитом и мрамором [28]). Однако анализ представленных данных показывает, что многие явления, которые автор [28] объясняет протеканием физико-химических процессов на границе раздела фаз, могут быть истолкованы в рамках физики сплошных сред, а именно: образование плотного бездефектного контакта на границе раздела фаз – термической усадкой пластичной матрицы (также в случае плохого смачивания), а образование новых соединений на границе раздела фаз – окислением компонентов в процессе изготовления.

Термическая усадка компонентов металлобетона, имеющих различные деформативные и теплофизические свойства, приводит к возникновению внутренних напряжений. Для определения величины внутренних напряжений автор [28] применил математическую модель Л.П. Каширцева:

$$\sigma = \begin{cases} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{\lambda_2}\right) \right] \frac{\lambda_2 E_1^2 \varepsilon_c}{(E_1 + E_2)^2} + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \varepsilon_c t & \text{при } \sigma < \sigma_s \\ \left(\sigma_s - A(1 - \exp[-a(t - t_0)]) - B(1 - \exp[-b(t - t_0)]) \right) & \text{при } \sigma > \sigma_s \end{cases},$$

здесь $A = \varepsilon_c \lambda_1 \frac{bc}{a-b}$; $B = c - \varepsilon_c \lambda_1 \frac{a}{a-b}$;

$$c = \frac{1}{a-b} \left[\varepsilon_c E_1 + \frac{1}{\lambda_2} E_1 E_2 \varepsilon_c t_0 - \frac{1}{\lambda_2} (E_1 + E_2) \sigma_s \right];$$

$$a, b = \frac{1}{2} \left[\frac{E_1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} (E_1 + E_2) \right] \mp \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{E_1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} (E_1 + E_2) \right]^2 - \frac{E_1 E_2}{\lambda_1 \lambda_2} \right\}^{1/2},$$

где E_1, E_2 – модули Юнга двухфазной зоны, Па; λ_1, λ_2 – коэффициенты вязкости при растяжении, Па·с; ε_c – скорость деформирования, определяется скоростью кристаллизации, с⁻¹; К⁻¹; σ_s – предел текучести расплава, Па; t_0 – время, при котором $\sigma = \sigma_s$, с.

На основе анализа полученных расчетных данных автор [28] делает вывод о том, что в металлобетонах на основе композиций «сви-

нец – стекло 3С-4», «алюминий – кварц» и «алюминий – кварцевое стекло» величина внутренних напряжений не достигает предела прочности на растяжение матрицы, и поэтому горячих трещин не образуется. Кроме того, установлено, что снижение внутренних напряжений достигается подбором количества обладающего высокой термоаккумулирующей способностью заполнителя и повышением его температуры при совмещении с расплавом металла. Так, например, нагрев заполнителя до 200 °С и увеличение толщины прослойки матрицы свыше 3 мм снижает уровень внутренних напряжений в температурном интервале хрупкости на 10...45 % [29].

В [6–9] почти нет сведений о влиянии размеров компонентов и их форм на свойства металлобетонов. Данные о влиянии состава и степени заполнения на физико-механические свойства изделий, полученные по результатам анализа патентов [15–27], не позволяют установить четкую закономерность влияния соотношения выбранных компонентов на свойства металлобетонов, так как подбор их составов осуществлялся только эмпирически (табл. 1.3).

Для металлобетонов с матрицами на основе алюминиевого сплава АЛ-9В, стали 35Л и чугуна СЧ-24-44 В.И. Соломатовым с сотрудниками [8; 11] методами регрессионного анализа были получены закономерности влияния на предел прочности при сжатии количества заполнителя (базальтовый щебень фракции 5...10 мм), наполнителя (песок), веществ-добавок (перманганат калия или гидросульфат натрия):

– на алюминиевом сплаве

$$R_{pr} = 226 - 37,5X_1 - 15,5X_2 + 14,5X_3 - 43X_{12} + 7X_{22} + 2X_{32};$$

– на стальной матрице

$$R_{pr} = 199,4 - 15,5X_1 - 72,5X_2 + 30X_3 + 58,7X_{12} + 11,7X_{22} + 11,2X_{32} + 30X_1X_2;$$

– на чугунной матрице

$$R_{pr} = 187,2 - 48,5X_1 - 20,5X_2 + 40X_3 + 30X_{12} + 85X_{22} - 32,5X_{32},$$

где X_1 – содержание металлической матрицы; X_2 – содержание наполнителей и заполнителей; X_3 – содержание добавок.

Авторы [8; 11], анализируя представленные уравнения, делают вывод: введение веществ-добавок повышает прочность металлобетонов, а увеличение количества заполнителей и наполнителей несколько снижает ее значения.

Таблица 1.3

Составы и свойства традиционных металлобетонов [12–28]

№ п/п	Состав металлобетона, %			Свойства		Вид заполнителя
	Матрица	Заполнитель	Добавка	$R_{пр}$, МПа	$R_{бен}$, МПа	
Металлобетоны на основе алюминия						
1	50	50	—	200	40	Щебень
2	50	50	—	250	50	Песок
3	50	50	—	160	30	Гравий
4	32	68	—	230	22	Щебень
5	32	67	1	250	35	Щебень
6	32	68	—	240	35	Песок
7	32	67	1	320	30	Песок
8	30	50/20	—	170	30	Щебень / песок
9	30	70	—	150	25	Щебень
10	30	70	—	180	40	Песок
11	25	75	—	280	60	Щебень
12	20	16/62	2	200	—	Стеклянные волокна / полые металлические элементы
13	20	78	2	340	—	Стальная стружка
Металлобетоны на основе чугуна						
14	40	60	—	280	50	Щебень
Металлобетоны на основе олова						
15	30	68	2	25	3	Древесный наполнитель
Металлобетоны на основе цинка						
16	48	49	3	130	30	Древесный наполнитель
Металлобетоны на основе свинца						
17	30	64	6	28	—	Песчано- гравийная смесь
18	26	37/37	—	35	—	Песчано- гравийная смесь/магнетит
19	32	34/34	—		—	Песчано- гравийная смесь/барит
20	60	40	—	105	—	Стекло 3С-4

Металлобетоны являются типичными упругопластичными телами. На диаграмме «напряжение – деформация» выделяют три участка: I – участок упругих деформаций; II – участок пластических деформаций; III – участок накопления поперечных деформаций и разрушение.

Согласно исследованиям Г.А. Задворнева [5], введение в металлы крупных гранул заполнителей не только не уменьшает прочность металлобетонов при сжатии, но и в ряде случаев повышает ее. Автор относит металлобетоны к типичным упругопластически упрочняющимся материалам с высокими прочностными характеристиками (на гранитных заполнителях от 250 до 310 МПа). Высокую прочность композита при сжатии, которая в 1,5...2 раза выше, чем прочность при сжатии щебня и металла, автор объясняет тем, что при деформации пластически деформирующаяся матрица со всех сторон обжимает заполнитель. Для расчета прочности при сжатии Г.А. Задворнев предлагает использовать классическую формулу аддитивности, применяемую для волокнистых композиционных материалов с введением коэффициента упрочнения k_h (для металлобетонов с алюминиевой матрицей и гранитным заполнителем $k_h = 1,5$):

$$R_{con} = k_h(\nu R_{ld} + (1 - \nu) R_{cf}),$$

где R_{con} – сопротивление металлобетона при сжатии; R_{ld} – прочность металла (связующего) при сжатии; R_{cf} – прочность заполнителя при сжатии; ν – объемная доля металлической матрицы.

Г.А. Задворнев также приводит графики зависимости напряжений при сжатии от деформации для металлобетона на основе алюминия и гранита и отдельных составляющих алюминиевой матрицы и гранитного щебня (рис. 1.1).

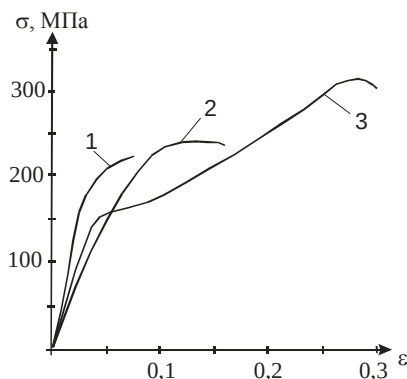


Рис. 1.1. Зависимость напряжений при сжатии от деформации для металлобетона на основе алюминия и гранита

Испытания алюминиевых металлобетонных образцов с различным содержанием заполнителей показали, что их прочность при растяжении в 4...7 раз меньше прочности на сжатие. Установлено также, что на начальном этапе деформирования при напряжении до 10 МПа проявляется упругая деформация, далее (при напряжении свыше 10 МПа) зависимость $R_{pr} = f(\epsilon)$ становится нелинейной, что объясняется пластическими деформациями матрицы.

Исследование металлобетонных балочек при изгибе [7] показало, что их разрушение происходит с образованием наклонных трещин и начинается в растянутой зоне, тогда как в сжатой области напряжения не достигают предела прочности при сжатии. По данным, приведенным в [5; 7], прочность металлобетона при изгибе составляет от 70 до 120 МПа. Механизм работы композитного материала при изгибе полностью еще не изучен, но Г.А. Задворнев [5] предполагает, что высокие прочностные характеристики металлобетона при изгибе определяются подбором компонентов.

Для более эффективного использования металлобетонных изделий в изгибаемых конструкциях подвергающиеся растяжению зоны предложено армировать высокопрочной арматурой с предварительным натяжением [4; 5; 7], что дает возможность повысить более чем в 3 раза несущую способность конструкции. Сопоставление свойств армированного и неармированного металлобетона показало высокую эффективность армирования и экономическую целесообразность использования металлобетонных конструкций по сравнению с железобетонными [7].

Анализ других механических и физических свойств (модуль упругости, средняя плотность, истираемость и др.) металлобетонов на разных компонентах [12–28] позволяет сделать вывод о значительном разбросе значений, что затрудняет выработку принципов подбора составов металлобетонов различного назначения с прогнозируемыми свойствами.

Одним из перспективных матричных металлов является свинец, имеющий сравнительно низкую температуру плавления и высокую текучесть в расплавленном состоянии [7]. Металлобетоны со свинцовой матрицей характеризуются высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред и радиации и рекомендуются к применению в конструкциях защитных сооружений атомных реакторов или в хранилищах радиоактивных отходов.

Большое значение для получения металлобетонов с плотной структурой и заданными свойствами имеют технологические режи-

мы изготовления композитов. Наиболее распространены технологии, основанные на совмещении каменных компонентов с расплавленным металлом. Такие технологии требуют наличия некоторого перегрева металлического расплава для повышения текучести и смачивающей способности металла. Однако высокие температуры, обусловленные перегревом, и особенно их резкое изменение, могут вызывать растрескивание заполнителей вследствие протекания в них полиморфных превращений [28]. Большие градиенты температур при изготовлении металлобетонов могут привести к возникновению высоких внутренних напряжений, отрицательно влияющих на свойства композитов, образованию горячих трещин в металлической матрице вследствие торможения свободной термической усадки металла заполнителями и локализации возникающих деформаций.

Вероятность возникновения трещин зависит от температуры в температурном интервале хрупкости и скорости кристаллизации металлической матрицы. Поэтому большое значение при разработке металлобетонов приобретает определение оптимальных тепловых режимов заливки (температур нагрева металла, заполнителей и формы бортоснастки) и скорости охлаждения.

Согласно Е.Г. Рубцовой [29] подобная технологическая задача решается на основе вычисления количества микрохолодильников, необходимых для снятия перегрева расплава [31]. Охлаждение расплава в металлобетонах осуществляют зерна заполнителя, объемную концентрацию которых можно рассчитать по приведенной в [28] формуле:

$$K_f = \left[1 + \frac{(T_0 - T_i)}{K_c (T_f - T_0)} \right]^{-1},$$

где K_f – коэффициент заполнения; $K_c = \frac{c_m \rho_m}{c_f \rho_f}$ (c_m , c_f – теплоемкости, соответственно расплава и заполнителей; ρ_m , ρ_f – плотности расплава и заполнителей); T_0 – заданная температура расплава (температура ликвидуса); T_i – начальная температура заполнителей; T_f – температура заливки матричного расплава.

Для металлобетонных композитов оптимальную температуру заливки обычно находят опытным путем, так как некоторые авторы [7] считают существующие расчетные способы определения оптимальных температурных режимов неприемлемыми. Величина температуры заливки по их мнению является полуфункциональной величи-

ной и зависит от вида заполнителя, его формы, состояния поверхности, габаритов изделия, способов литья и пр.

После заливки металлобетонные изделия охлаждаются до температур, при которых возможно извлечение из формы.

Известно несколько способов изготовления металлобетонов:

1) литьевой способ, заключающийся в заливке металлическим расплавом формы с заполнителем [8];

2) метод укладки в формы и уплотнение смеси заполнителей (наполнителей) и металлического порошка (стружка, гранулы и пр.) с последующим нагревом выше температуры плавления металла [12];

3) раздельная технология, при которой форма с подготовленным, обработанным поверхностно-активными веществами, высушенным и нагретым до определенной температуры заполнителем (наполнителем) заливается металлическим расплавом с применением внешних воздействий (вибрация, давление и пр.) или без них. Формы могут быть песчаными, металлическими (кокиль открытый и закрытый), пресс-формы. Разработка раздельной технологии как одного из примеров использования полиструктурной теории строительных композиционных материалов на практике была выполнена В.И. Соломатовым с сотрудниками [7];

4) плазменные технологии с различным расположением плазменной струи, при которых плавление металла осуществляется низкотемпературной плазмой в специально сконструированных формах, предварительно заполненных армирующими компонентами [5; 9; 10].

Каждый из этих технологических приемов имеет свои преимущества и недостатки. Например, при изготовлении металлобетонов литьевым способом затруднительно обеспечить равномерное распределение заполнителей по объему изделия, последующий качественный пролив расплавом и бездефектную структуру.

Второй и третий способы, являющиеся производными от литьевого, технологически позволяют осуществить задачу, но при этом проблема получения однородной, бездефектной структуры изделия остается не полностью разрешенной. Эта проблема в значительной степени решается при использовании плазменной технологии [9]. Однако оценка экономической эффективности технического уровня и технологий, используемых в строительной индустрии и металлургической промышленности, позволяет предположить, что при производстве радиационно-защитных металлобетонов литьевой способ является наиболее приемлемым.

Анализ публикационных источников показывает, что эффективность металлобетонных изделий (конструкций) по сравнению с металлоконструкциями определяется экономией металла, который замещается заполнителем. Установлено, что металлобетон с коэффициентом заполнения по объему 0,60...0,65 экономит в изделии до 60...65 % металла. Кроме того, введение в металлическую матрицу заполнителей (наполнителей) позволяет получать материал с более высокими: прочностью, теплостойкостью, сопротивляемостью радиационным воздействиям – при существенном снижении плотности [4].

Наиболее рационально применение металлобетонов в изделиях и конструкциях, испытывающих ударные, динамические, сжимающие нагрузки с одновременным воздействием агрессивной среды, температуры и радиации. Это могут быть несущие конструкции горизонтальных подземных сооружений (метро, шахты и пр.), колонны и стойки зданий, конструкции хранилищ радиоактивных отходов или агрессивных и абразивных жидкостей, плиты полов в сварочных и металлургических цехах, станины, аэродромные покрытия, броне-вые объекты и т. д. [5; 7].

1.3. ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ. ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛАМ ЗАЩИТЫ

При строительстве и эксплуатации объектов атомной промышленности успешно применяются металлические, полимерные и композиционные строительные материалы. Область их применения определяется индивидуальными свойствами и условиями эксплуатации.

Для возведения защитных экранов используются как природные материалы (горные породы, пески, глины, грунты, вода и пр.), так и традиционно производимые металлургической и строительной промышленностью (металлы, бетоны, строительные растворы, керамика, силикатные бетоны и др.). В случае, когда по технологическим условиям толщина защитного экрана должна быть выполнена минимально возможной (независимо от стоимости и других технико-экономических характеристик), применяются наиболее эффективные по химическому составу и плотности материалы – свинец, сталь, чугун или особо тяжелые бетоны: магнетитовые, гематитовые, а также на чугунном и стальном леме [30]).

В тех случаях, когда толщина защитного слоя не ограничена технологическими требованиями, оптимальным вариантом оказывается

использование местных природных материалов. При этом их более низкие радиационнозащитные свойства, как правило, компенсируются увеличением габаритов защитных сооружений [32; 33].

При строительстве объектов радиационной защиты наибольшее применение по сравнению с другими строительными материалами получили бетон и железобетон на минеральной основе. Использование различного вида добавок и заполнителей позволяет в широких пределах модифицировать структуру, изменять физико-механические свойства и увеличивать долговечность защитных бетонов [37].

Многие из требований к защитным материалам предполагают в значительной мере взаимоисключающие характеристики. Поэтому при выборе строительного материала для сооружений защиты от излучения должны быть тщательно взвешены все технико-экономические преимущества и недостатки различных решений. Предпочтение должно быть отдано материалам, обладающим свойствами, наиболее важными для условий строительства и работы данной конструкции.

С теоретических позиций для создания материалов функционального назначения целесообразно использовать вещества, в которых связь между элементарными частицами имеет ненаправленный характер. Таким типом связи обладают металлические и молекулярные кристаллы. Естественно, что с увеличением величины энергии связи ее устойчивость и, следовательно, стойкость материала возрастают. Этим объясняется широкое использование металлических материалов на объектах атомной энергетики.

Среди всех видов ионизирующих излучений γ - и нейтронное имеют наибольшую проникающую способность, представляя основную опасность для персонала и оборудования. Поэтому защитные материалы и сооружения обычно проектируются, исходя из требований заданного ослабления именно этих излучений.

Защитные свойства материала по отношению к γ - и нейтронному излучению определяются элементарным составом. Носителями функциональных свойств радиационно-защитного материала по отношению к γ -излучению являются элементы с атомными номерами более 47 (как правило, железо или свинец), по отношению к потоку тепловых нейтронов – ряд элементов с атомными номерами 10...20, по отношению к потоку быстрых нейтронов – легкие элементы (водород, литий, углерод). Для элементов с большими атомными номерами при замедлении нейтронов возрастает роль неупругих процессов. Поэтому эффективность радиационно-защитных материалов определяется сочетанием легких, средних и тяжелых элементов [34–37].

Проникающая способность γ -квантов возрастает вместе с увеличением их энергии. При взаимодействии γ -квантов с веществом могут происходить когерентное рассеяние, фотораспад ядер, флуоресценция и др. Главными процессами, способствующими снижению интенсивности и уменьшению энергии гамма-квантов, являются фотоэффект, эффект Комптона и образование электрон-позитронных пар [38; 39].

Процесс образования пар как процесс поглощения γ -лучей наиболее интенсивно протекает в тяжелых элементах (свинец) и почти не происходит в материалах, включающих элементы с малыми атомными номерами. В частности, обладающий энергией 3 МэВ фотон в свинце на образовании пар расходует около половины энергии, а в алюминии на этот процесс теряется всего несколько процентов. Величина, характеризующая ослабление γ -излучения за счет образования электрон-позитронных пар при прохождении слоя вещества единичной толщины, называется линейным коэффициентом ослабления от эффекта образования пар. Этот коэффициент возрастает с увеличением энергии излучения и атомного номера элемента [39].

Общий коэффициент линейного ослабления γ -излучения является суммой линейных коэффициентов ослабления в результате фотоэффекта, эффекта Комптона и эффекта образования электрон-позитронных пар [38–40].

В случае быстрых нейтронов (нейтронов высоких энергий) их замедление – снижение средней энергии – осуществляется элементами, обладающими способностью неупругого рассеяния. К числу таких элементов относятся, в частности, барий и железо. Взаимодействие нейтрона с ядром тяжелого элемента сопровождается захватом нейтрона, переходом ядра в возбужденное состояние с последующим испусканием γ -кванта и нейтрона с кинетической энергией, меньшей первоначальной на величину энергии γ -кванта. В средах, состоящих из атомов тяжелых элементов, быстрые нейтроны замедляются до энергий 0,1...0,4 МэВ, после чего поглощаются ядрами или покидают среду [41].

Замедление нейтронов средних энергий осуществляется легкими элементами. Хорошими замедлителями являются водород, углерод и содержащие их вещества: вода, графит, карбид бора. В конструкциях защиты от нейтронного излучения также употребляются металлы с малыми атомными номерами: натрий, алюминий, бериллий. Важная роль в конструкциях защиты принадлежит материалам, содержащим водород [40; 42].

Под действием γ -квантов и нейтронов в защитных материалах может возникать наведенная радиоактивность. Поэтому количество элементов, образующих долгоживущие нуклиды (кобальт, марганец, медь, мышьяк, натрий, никель, сурьма, хром, цинк), желательно минимизировать [43; 44].

1.4. ТРАДИЦИОННЫЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Наиболее значительное влияние на свойства материалов оказывают температура эксплуатации T_{ec} , продолжительность и интенсивность воздействия ионизирующего излучения, определяющие величину поглощенной материалом дозы радиации D . При повышенных T_{ec} и D применяют металлические материалы, из которых изготавливают ответственные детали, узлы и агрегаты атомных реакторов. Для изготовления биологической защиты, испытывающей менее значительные по интенсивности воздействия радиации, используют композиционные строительные материалы. В технологическом оборудовании и для изготовления защитных покрытий ограждающих конструкций внутренних помещений атомных электростанций, рентгеновских кабинетов, лабораторий дефектоскопии широко используют полимерные материалы.

Бетоны на портландцементе. Часто для изготовления защитных бетонов применяется портландцемент, марка которого выбирается из условия обеспечения заданной прочности бетона. Выбор заполнителя определяется требованиями, предъявленными к бетону, местными условиями и технико-экономическими показателями.

Для обычного тяжелого бетона крупный заполнитель (фракции 5...40 мм) может быть получен из различных горных пород: эффузивных и интрузивных магматических, силикатных и карбонатных осадочных, а также метаморфических. Мелкий заполнитель (фракции 0,15...5,0 мм) получают дроблением горных пород и при использовании естественных отложений речных или горных песков. Подбор гранулометрического состава заполнителей, состава и параметров бетонных смесей, а также выбор технологии их приготовления и укладки осуществляются в соответствии с действующими нормами и правилами.

К недостаткам бетона относится его относительно низкая теплопроводность, вследствие которой температура материала повышается примерно на 1 °С на каждый мВт энергии, падающей на квадратный сантиметр внутренней поверхности защиты [45]. Поглощение

излучений бетоном сопровождается радиационным тепловыделением, вызывающим повышение температуры в бетоне защиты свыше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при интенсивности излучения более 80 Вт/м^2 [46]. При интенсивности излучения $(1,6...3,2)\cdot 10^3\text{ Вт/м}^2$ температура повышается до $1000...1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому для защиты часто требуются жаростойкие бетоны, так как предельно допустимая температура для применения обычного бетона не более $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Воздействие излучения вызывает обезвоживание бетонных элементов, что приводит к уменьшению количества свободной воды и, как следствие, к снижению защитных свойств и прочности [47].

В настоящее время на атомных электростанциях и других установках для защиты от ионизирующих излучений наряду с обычным бетоном используются бетоны с добавками и на специальных заполнителях, защитные свойства которых улучшены благодаря особому химическому составу и повышению средней плотности.

Базальтовый бетон. При средней плотности $2410...2620\text{ кг/м}^3$ характеризуются большой однородностью плотности и химического состава. Базальты отличаются от обычных заполнителей наличием значительного количества элементов, которые хорошо ослабляют нейтроны (Fe, Ca, Ti, Mn, K) [48; 49]. Бетоны на базальтовых заполнителях вследствие слабо кристаллизованной структуры являются стойкими к воздействию повышенных и высоких температур. Кроме того, температурное расширение базальтового заполнителя близко к аналогичному показателю цементного камня, что также обеспечивает высокую термическую стойкость указанных бетонов. Зерна дробленого базальта имеют угловатую форму. Это ухудшает обрабатываемость и способность бетонных смесей к уплотнению, что часто вызывает необходимость повышения величины В/Ц.

Базальтовые бетоны на портландцементе имеют высокие показатели прочности ($65...77\text{ МПа}$), модуля упругости, износостойкости, морозостойкости и низкий показатель водопоглощения.

Лимонитовый бетон. Вследствие невысокой средней плотности лимонита имеют среднюю плотность $2500...2900\text{ кг/м}^3$. Однако концентрация химически связанной воды в таких бетонах значительно больше (до 11 % по массе). Допускаемая температура эксплуатации без потери химически связанной воды – $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ [49]. По данным И.А. Аршинова, при нагреве до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ из лимонитового заполнителя удаляется до 50 % химически связанной воды, при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – около 70 %, а при температуре более $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ вода испаряется полностью.

Повышенное содержание воды в лимонитовых бетонах способствует уменьшению толщины футеровки ядерных реакторов по сравнению с обычным бетоном на 17...21 %.

Лимонитовый бетон имеет относительно небольшую прочность при сжатии – 14...17 МПа, коэффициент теплопередачи бетона – 0,99...1,63 Вт/(м²·К), температурный коэффициент линейного расширения – $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Вследствие слоистой структуры заполнителя лимонитовый бетон имеет большую усадку – 0,6...1,2 мм/м. Однако введение стальных заполнителей позволяет снизить величину усадки (до 0,4 мм/м), повысить значения средней плотности (до 3500...4000 кг/м³) и прочности (до 35...40 МПа) [37].

Серпентинитовый бетон. По сравнению с композитами на лимоните содержит большее количество химически связанной воды. При температуре 20 °С количество химически связанной воды в указанном бетоне составляет 10...15 %, а при 400 °С – 10 % [50]. При более высоких температурах (400...500 °С) серпентинитовый бетон сохраняет достаточное количество воды, что предотвращает накопление в защите промежуточных нейтронов и делает защиту эффективной для нейтронов всех энергий [49].

Средняя плотность серпентинитового бетона – 2300...2600 кг/м³, модуль упругости при 20 °С – 18,2 ГПа, при 500 °С – 4420 МПа. Положительным свойством материала является достаточно высокая стойкость к воздействию высоких температур [51]. По сравнению с бетонами на граните, гематите, стальном и чугуном скрапах бетон на серпентинитовом заполнителе имеет минимальное значение коэффициента термического расширения и относительной линейной деформации. При нагреве до 650 °С серпентинитовый бетон равномерно расширяется, а при дальнейшем увеличении температуры начинается быстрая усадка, вызываемая перекристаллизацией кристаллов серпентинита [40].

При необходимости повышения средней плотности бетона производят замену части серпентинитового заполнителя стальным ломом или магнетитовым заполнителем. Железосерпентинитовый бетон со средней плотностью 3360 кг/м³ можно использовать для сооружений защиты от нейтронов и γ -излучений при температурах до 450 °С [52]. Применение смесей серпентинита с баритом, магнетитом, стальным и чугунным ломом позволяет повысить среднюю плотность бетона до 4600...4800 кг/м³ и коэффициент теплопроводности с 1,26 до 2,67 Вт/(м·К).

Хромитовый бетон. Применяют для изготовления защитных конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации воздействия повышенных радиационных нагрузок и температур. Хромитовый бетон на портландцементе выдерживает без существенных изменений геометрических размеров и свойств интегральный поток нейтронов $2,7 \cdot 10^{25}$ нейтрон/м² при температуре 200...350 °С. Наибольшая крупность хромитового заполнителя должна быть не более 20 мм, так как при этом уменьшается различие абсолютных температурных деформаций вяжущего материала и заполнителя.

Магнетитовый бетон. По свойствам аналогичен хромитовому бетону: средняя плотность 4000...4500 кг/м³, прочность при сжатии 50...70 МПа, модуль упругости при температуре 20°С равен 45...84 ГПа, коэффициент Пуассона 0,2...0,23 [50; 53].

Магнетитовые бетоны характеризуются высокой теплопроводностью в пределах 2,675...3,256 Вт/(м²·К) и температурным коэффициентом линейного расширения – $(9...15) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [37].

Гематитовый бетон. Имеет аналогичные магнетитовому бетону физико-механические характеристики (средняя плотность 3800 кг/м³). Особенностью гематитовой руды является повышенная жесткость и твердость. Это создает трудности при подготовке заполнителя. Вследствие преобладания частиц гематита лещадной формы с острыми гранями необходимо увеличивать расход воды для обеспечения требуемой удобоукладываемости смеси. Тепловой коэффициент линейного расширения гематитового бетона $5,9 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Гематитовые бетоны вследствие сильной кристаллизованности заполнителя менее стойки к воздействию температуры, чем магнетитовые [53].

Предельная температура эксплуатации гематитового бетона – до 800 °С. При радиационной нагрузке до $7 \cdot 10^{24}$ нейтрон/м² линейное расширение бетона равно 1...2 %.

В гематитовых и магнетитовых бетонах вследствие высокого содержания железа при поглощении нейтронов возникает вторичное высокоэнергетичное гамма-излучение (до 7,7 МэВ), что требует увеличения толщины защиты на 18...20 % по сравнению с защитой из не содержащего железо материала с той же плотностью [54].

Пиритовый бетон. Имеет среднюю плотность до 4000 кг/м³. Напряжения, возникающие вследствие усадки и ползучести в бетоне на основе пирита, значительно меньше, чем в обычном бетоне, что объясняется высоким модулем упругости и низкой пористостью этого заполнителя.

Баритовый бетон. Широко применяется в качестве защиты от излучений в рентгеновских лабораториях, научных, промышленных медицинских учреждениях. Средняя плотность баритовых бетонов – 2700...3800 кг/м³, прочность при сжатии – 16...30 МПа; прочность при растяжении – 8...10 % прочности при сжатии, коэффициент теплопередачи – 1,28...1,98 Вт/(м²·К), температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20...900 °С – (20...30)·10⁻⁶ К⁻¹ [49, 50]. Баритовые бетоны имеют большую усадку и низкую стойкость к циклическим температурным воздействиям, что обусловлено анизотропной крупнокристаллической структурой BaSO₄. Это приводит к быстрому «расшатыванию» структуры заполнителя и, соответственно, бетона. Учитывая это обстоятельство, баритовые бетоны рекомендуется применять в конструкциях, которые не подвергаются воздействию температур свыше 80 °С и не испытывают воздействие переменных температур [49; 37].

Наличие в баритовых рудах различных водорастворимых солей ограничивает применение баритовых бетонов на портландцементе в строительстве сооружений, подвергающихся воздействию грунтовых вод.

Вследствие большой атомной массы элемент Ba, составляющий 59 % барита, хорошо ослабляет излучения низких энергий до 0,5 МэВ. Макроскопическое сечение поглощения гамма-излучения с энергией 5 МэВ для баритового бетона равно 0,101 см⁻¹.

В отличие от бетонов на железорудных заполнителях в баритовых бетонах не наблюдается возникновение высоких вторичных гамма-излучений. Достаточно высокое макроскопическое сечение выведения быстрых нейтронов бария обеспечивает большую эффективность баритового бетона для защиты от потока нейтронов [55].

Для регулирования свойств баритовых бетонов применяют различные минеральные добавки, увеличивающие среднюю плотность (железная руда, сталь) и содержание химически связанной воды (лимонитовая руда). Добавление лимонита обеспечивает повышение содержания воды в бетоне до 23 %, но средняя плотность бетона уменьшается с 3440 до 3240 кг/м³.

При транспортировке радиоактивных отходов рекомендуется применять стальные сосуды с двойными стенками, пространство между которыми заполняется бетонной смесью из портландцемента и тяжелых заполнителей, в качестве которых используются дробленые барит и гематит. Непосредственно после схватывания емкость закрывается для предотвращения испарения воды. Средняя плотность бетона > 3500 кг/м³, прочность при сжатии – 40...60 МПа, содержание воздушных микропор – 4...7 %.

Бетоны с добавками бора. В мощных энергетических ядерных реакторах происходит большая утечка радиации из активной зоны в защиту, в результате чего образуются значительные радиационные нагрузки, вызывающие в защите высокие температуры. Поэтому защиту ядерных реакторов целесообразно выполнять из жаростойких бетонов. К таким бетонам относятся бетоны, содержащие бор. Введение бора в состав жаростойких бетонов обосновывается двумя соображениями:

- при высоких температурах происходит обезвоживание бетонов, что ухудшает их защитные свойства. Бор – хороший поглотитель низкоэнергетических нейтронов, и наличие его в обезвоженном бетоне в некоторой степени компенсирует отсутствие водорода [56];

- бор имеет большое сечение захвата тепловых нейтронов и изменяет величину распределения тепловыделений, а следовательно, и температуру в сечении защиты [57].

Однако все минералы, содержащие бор, замедляют схватывание и твердение цементного раствора, что часто снижает его прочность [58]. Количество этих минералов в бетонной смеси не должно превышать 15 % от массы цемента. Чтобы избежать вредного влияния природных соединений бора на процессы схватывания и твердения бетона, применяют соединения бора в виде его карбидов B_6C , B_4C , B_3C или обрабатывают их различными смолами. Использование борсодержащих бетонов в каждом конкретном случае должно обосновываться экономическими расчетами, так как карбиды бора являются очень дорогими материалами.

Строительные растворы и бетоны на высокоплотном стеклозаполнителе. Радиационно-защитные растворы на основе высокоглиноземистого цемента рекомендуется использовать для проведения срочных ремонтно-восстановительных работ на объектах атомной энергетики и при изготовлении различных строительных деталей и изделий [56]. Растворы имеют среднюю плотность 4000...4150 кг/м³, предел прочности при сжатии (через 3 сут) – 40...54 МПа, предел прочности при изгибе (через 3 сут) – 5,7...7,7 МПа, общую пористость – 3,8...6,8 %, водопоглощение – 1,3...2,3 %, усадку – 0,036...0,096 %, температурный коэффициент линейного расширения (в интервале 20...120 °С) – $(7,1...7,3) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент линейного ослабления при энергии квантов 1,25 МэВ – 0,22...0,23 см⁻¹, коэффициент радиационной стойкости (при поглощенной дозе 1,5 МГр) – 0,96.

Из особо тяжелого бетона на стеклозаполнителе рекомендуется изготавливать ограждающие конструкции хранилищ радиоактивных отходов [34]. Такие бетоны имеют среднюю плотность 3800...4200 кг/м³, предел прочности при сжатии – 20...100 МПа, предел прочности при изгибе – 8...10 МПа, водопоглощение – 1,0...1,4 %, усадку – 0,1...0,3 мм/м, коэффициент линейного ослабления при энергии фотонов 0,66...1,5 МэВ – 0,27...0,35 см⁻¹, коэффициент радиационной стойкости (поглощенная доза 3,0 МГр) – 0,9.

Радиационно-защитные материалы на глетглицериновом цементе. Глетглицериновый цемент получают путем совмещения оксида свинца (свинцовый глет) и раствора глицерина. При оптимальном соотношении компонентов (технический глицерин – 14,6 %; оксид свинца – 83,4 %; вода – 2,0 %) цементный камень имеет среднюю плотность 4570 кг/м³, предел прочности при сжатии – 23 МПа и водопоглощение за 24 ч – 0,96 %. Использование высокоплотных заполнителей и дисперсно-армирующей добавки позволяет повысить среднюю плотность до 5050...9580 кг/м³, предел прочности при сжатии – до 28...35 МПа [59]. Композиции на глетглицериновом цементе рекомендуется применять для изготовления штучных радиационно-защитных строительных изделий.

Бетоны на металлических заполнителях. Такие бетоны изготавливают на искусственных заполнителях – специально приготовленных металлических обрезках, шариках, роликах, цилиндрах и др. Металлические заполнители изготавливают из углеродистой стали, чугуна, свинца и различных отходов металлургической промышленности: дробленого шлака из мартеновских печей, крицы, а также пыли, собираемой на металлообрабатывающих предприятиях обеспыливающим оборудованием. Так, для изготовления радиационно-защитных строительных растворов на портландцементе со средней плотностью более 3150 кг/м³ предлагается в качестве наполнителя использовать тяжелую пыль, образующуюся при выплавке стали.

Высокими радиационно-защитными свойствами обладают бетоны на свинцовом заполнителе. Так, для изготовления биологической защиты и ограждающих конструкций АЭС предлагается использовать особо тяжелый бетон на основе алюминатного цемента и свинца. Средняя плотность такого бетона – 8500 кг/м³, предел прочности при сжатии – 30 МПа, при растяжении – 6 МПа. В качестве добавок в такой бетон рекомендуются лимонит, серпентин, турмалин [49].

Бетоны на чугунном ломе, свинцовой дробь, металлическом скрапе в виде обрезков, отходов от штамповки металла, на отходах от производства феррофосфора или феррокремния со средней плотностью $3600...6800 \text{ кг/м}^3$ имеют несколько худшие механические свойства, чем обычные бетоны: модуль упругости $(1...2,3) \cdot 10^4 \text{ МПа}$, прочность – $6...11,5 \text{ МПа}$, усадку через 6 мес. – $0,45 \text{ мм/м}$, полную усадку – $0,75 \text{ мм/м}$, температурный коэффициент линейного расширения – $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Это объясняется сложностью обеспечения однородности распределения компонентов по объему бетона. Кроме того, трудно осуществить качественный контакт заполнителя с цементным камнем [49; 53].

Недостатком особо тяжелых бетонов на железном ломе является также активация железных включений под действием нейтронного потока и выделение жестких вторичных излучений [49; 53; 60].

Защитные материалы, включающие высокомолекулярные соединения. В качестве материала для экранов нейтронной защиты используются композиции из шарообразных гранул полиэтилена или пропилена, связанных быстротвердеющей синтетической смолой с наполнителями из баритового порошка. В качестве поглотителей тепловых нейтронов в смеси с гранулами полиэтилена могут быть применены литий, бор, кадмий.

Из полиэтилена с добавлением свинца изготавливаются блоки для биологической защиты реакторов [61; 62].

Все виды излучений вызывают в полимерах химические изменения, в результате которых разрушаются имеющиеся и образуются новые химические связи. В основном радиационно-индуцированные изменения в органических материалах связаны с разрывом ковалентных связей. В простых органических соединениях радиационные эффекты невелики, но в полимерах они выражены более значительно. Радиационно-индуцированные изменения в каучуках и пластиках отражаются на их внешнем виде, химическом и физическом состояниях и механических свойствах. В качестве внешних изменений можно рассматривать временные или постоянные изменения цвета, а также образование пузырей и вздутий. К химическим изменениям относятся образование двойных связей, выделение продуктов деструкции, сшивание, окислительная деструкция, полимеризация, деполимеризация и газовыделение. Физические изменения предполагают изменения вязкости, растворимости, электропроводности, флюоресценции и кристалличности.

Об изменениях кристалличности судят по изменениям плотности, теплоты плавления, по дифракции рентгеновских лучей и другим свойствам. Из механических свойств изменяются прочность при растяжении и сжатии, модуль упругости, твердость, гибкость [63].

Во время облучения в полимерах протекает одновременно несколько реакций, но типы и скорости преобладающих процессов зависят от химической природы материала. Для многих пластиков и каучуков эффект сводится к процессу вулканизации, характеризующемуся увеличением твердости и уменьшением растворимости, а также иногда повышением прочности на начальной стадии облучения [64].

Эффект вулканизации (сшивание) преобладает у полиэтилена, полистирола, силикона, акрилонитрилкаучуков, неопрена, бутадиенстирольного и натурального каучуков. С другой стороны, в таких материалах, как тефлон, полифторхлорэтилен, метилметакрилат, целлюлозные пластики и полисульфидные эластомеры, изменения сопровождаются главным образом разрывом цепей, что приводит к размягчению этих материалов [4; 64; 65]. В сравнении с другими классами полимеров эластомеры обладают пониженной радиационной стойкостью. В целом по отношению к металлам и керамическим материалам полимеры также отличаются меньшей радиационной стойкостью; ионизирующие излучения вызывают в полимерах необратимые изменения [63–65; 66].

1.5. ПРЕДПОСЫЛКИ И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРНЫХ БЕТОНОВ И МЕТАЛЛОБЕТОНОВ В СПЕЦИАЛЬНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Из изложенного выше следует до настоящего времени некое «универсальное» решение в области радиационно-защитных материалов не известно: каждый материал имеет вполне определенную (часто весьма узкую) область применения и присущие ему недостатки (высокая проницаемость по отношению к жидким и газообразным флюидам, малая вязкость разрушения, высокая стоимость и др.). Поэтому поиск новых материаловедческих решений в этой области сохраняет актуальность.

Известно, что атомы в молекулярных кристаллах связаны относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что обеспечивает низкую температуру плавления, высокий температурный коэффициент линейного расширения и относительно невысокую прочность. Однако вещества с таким типом строения могут быть использованы для изготовления композитов, предназначенных для эксплуатации при

малоинтенсивных радиационных воздействиях в химически активных средах. Это особенно важно учитывать в тех случаях, когда область применения металлов ограничивается их низкой коррозионной стойкостью.

Из веществ, имеющих молекулярное кристаллическое строение, значительные преимущества имеет сера. Это объясняется тем, что кристаллы серы образуются из замкнутых молекул, в которых атомы связаны прочными ковалентными связями. Воздействие ионизирующих излучений приводит к разрыву межатомных связей и образованию полимерной серы, которая является нестойкой модификацией, реверсирующей в кристаллические фазы с выделением тепла. При этом сера не претерпевает значительных изменений, что обуславливает ее достаточно широкое применение в технологии полимерных материалов в качестве радиационнозащитной добавки. Кроме того, сера обладает высокой коррозионной стойкостью, что позволяет рекомендовать ее в качестве вяжущего вещества для изготовления ограждающих конструкций могильников, хранилищ и контейнеров для хранения и капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов.

Имеется достаточный мировой опыт изготовления и применения серных бетонов. Предложены различные области их применения, в том числе для изготовления модифицированного вяжущего, предназначенного для капсуляции радиоактивных и высокотоксичных отходов, а также для изготовления материала, стойкого в растворах плавиковой кислоты. Этот опыт только подтверждает целесообразность применения серы для изготовления строительных материалов специального назначения.

Для обеспечения радиационной защиты на объектах атомной энергетики перспективными также считаются металлобетоны, сочетающие в себе как свойства пластичных металлических матриц, так и качества каменных заполнителей, придающих материалу необходимый комплекс физико-механических показателей. При изготовлении таких материалов неизбежны трудности, уже отмеченные в предисловии и разд. 1.1 и 1.2: существующие технологии не обеспечивают однородного распределения заполнителя по объему, следовательно, и высокого качества самих металлобетонов.

В целом, вопросы создания каркасных композитов специального назначения с указанными типами матриц до настоящего времени освещены недостаточно. Этот пробел во многом устраняет данная монография.

2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

2.1. ПОЛИСТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ

Единый подход к формированию структуры и свойств композиционных строительных материалов, изготовленных на различных вяжущих веществах, достаточно полно сформулирован в полиструктурной теории, созданной на основе теоретических и практических знаний об отдельных материалах и технологиях. Создание такой обобщающей теории, по мнению академика В.И. Соломатова, позволяет осуществить переход от описательного изложения результатов исследований к теоретическим обобщениям и дальнейшему прогрессу в технологии композиционных строительных материалов [67].

В соответствии с этой теорией композиционные строительные материалы (в частности, бетоны) представляются полиструктурными, то есть **составленными из нескольких структур, переходящих одна в другую по** принципу «структура в структуре» [67; 68]. Такое разделение носит не формальный, а объективный характер и оказывается исключительно плодотворным при направленном структурообразовании, формировании заданных свойств материала с обоснованием технологии его изготовления. При этом предполагается, что для практической технологии и установления объективных закономерностей структурообразования и формирования свойств композита его полиструктуру достаточно рассматривать на двух характерных уровнях: *микро-* и *макроструктуры*.

В рамках полиструктурной теории четко определены основные структурообразующие факторы для каждого масштабного уровня полиструктуры и получены обобщенные закономерности формирования свойств композита в зависимости от этих факторов.

2.1.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ

Микроструктура (связующее) композитов образуется при совмещении низковязких вяжущих веществ и наполнителей (тонкомолотых дисперсных фаз). Преобладающее влияние на структуру и свойства этого масштабного уровня композита оказывают поверхностные явления, протекающие на границе раздела фаз «вяжущее вещество – наполнитель» и зависящие от физико-химической активности

поверхности, дисперсности и количества наполнителя, то есть от величины общей поверхности раздела фаз:

$$S_f = C_f S_{sp}, \quad (2.1)$$

где C_f – количество наполнителя, кг; S_{sp} – удельная поверхность наполнителя, м²/кг.

Для выявления закономерностей влияния рецептурно-технологических факторов на структуру и свойства композитов следует принимать количество наполнителя, содержащегося в единице объема материала, в объемном выражении, т. е.

$$C_f = v_f \rho_f,$$

где v_f – объемная доля наполнителя, равная $v_f = V_f / V_b$ (здесь V_f – объем, занимаемый частицами наполнителя; V_b – объем связующего); ρ_f – средняя плотность наполнителя.

Подобные представления v_f применимы для композитов на полимерных, асфальтовом и некоторых других вяжущих. Для минеральных вяжущих веществ (в частности, портландцементов), в которых часть активно взаимодействует с водой с образованием клеящего вещества, а остальная часть (клинкерный фонд) выполняет функции наполнителя, v_f можно вычислить по формуле

$$v_f = \frac{\alpha Ц + \beta В}{(1 - \alpha)Ц}$$

где α , β – коэффициенты, $\beta < 1$, $\alpha < 1$; Ц, В – соответственно, расходы цемента и воды.

На практике установление закономерностей влияния v_f и S_{sp} на прочность связующих проводят по отдельности (рис. 2.1...2.2). Важнейшей особенностью функции $R_b = f(v_f)$ (при $S_{sp} = \text{const}$), многократно подтвержденной экспериментально для различных композиционных материалов, является *экстремальный характер*. При малом содержании наполнителя влияние поверхностных явлений незначительно, и поэтому прочность материала близка к прочности затвердевшего вяжущего вещества R_m . Может также наблюдаться явление снижения прочности связующего по сравнению с R_m . Увеличение степени наполнения материала приводит к постепенному повышению прочности, максимум которой наблюдается при формировании оптимальной (по прочности) структуры связующего. Дальнейшее введение наполнителя приводит к возникновению дефицита вяжущего вещества (особенно при больших значениях v_f), что приво-

дит к частичному смачиванию поверхности дисперсной фазы, значительному увеличению пористости материала и снижению прочности связующего.

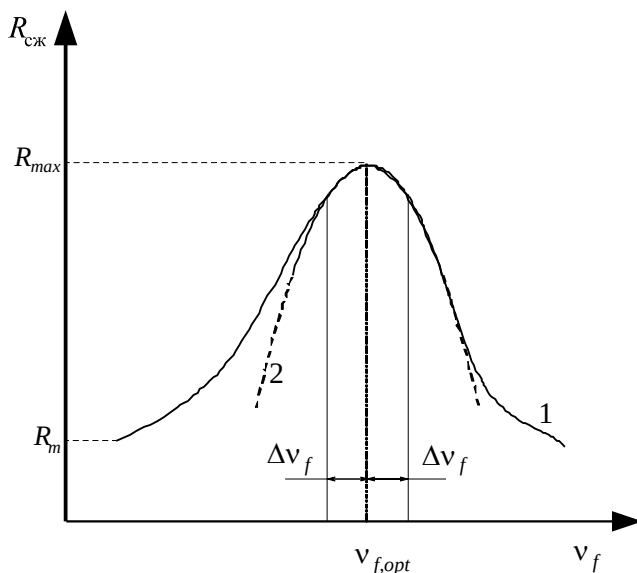


Рис. 2.1. Зависимость прочности композиционных материалов от количества наполнителя ($R_{сж}$ – прочность при сжатии; 1 – экспериментальная зависимость; 2 – аппроксимация)

Зависимость $R_b = f(v_f)$ имеет *единственный максимум*, соответствующий оптимальной структуре, которая отражает состояние вяжущего вещества в виде тонких ориентированных пленок, полностью обволакивающих частицы наполнителя.

При разработке методов прогнозирования влияния рецептуры на физико-механические свойства микроструктуры и проектирования составов, обладающих заданными свойствами, могут использоваться представления о формировании кластерных структур и основные положения теории перколяции [69]. По мнению ряда авторов, распределение частиц дисперсной фазы в области $v_{f,opt}$ является неоднородным: наблюдается образование кластеров (не тождественных агрегатам из закапсулированных в матрице частиц, не смоченных вяжущим веществом) – различных размеров, существующих одновременно с неагрегированными частицами; такое метастабильное состояние связующего при максимальном насыщении кластерами

обеспечивает экстремальное упрочнение материала [67; 69]. Правомерность подобных представлений являлась объектом проверки в численных экспериментах [70–72].

Агрегирование (кластерообразование) обуславливает термодинамическую неоднородность структуры связующего. Установлено значительное уплотнение вяжущего вещества внутри агрегатов-кластеров и разуплотнение в периферийных областях, оказывающее значительное влияние на трещинообразование материала. Роль процессов агрегирования существенно увеличивается при одновременном образовании и сращивании кластеров из структурных элементов вяжущего вещества и частиц наполнителя, что приводит к неаддитивному упрочнению структуры связующего.

В общем случае кривая $R_b = f(v_f)$ несимметрична относительно экстремума, как это показано на рис. 2.1. Однако в области $v_f \in I(v_{f,opt} \pm \Delta v_f)$ симметрия практически соблюдается, и зависимость удовлетворительно аппроксимируется полиномом второй степени.

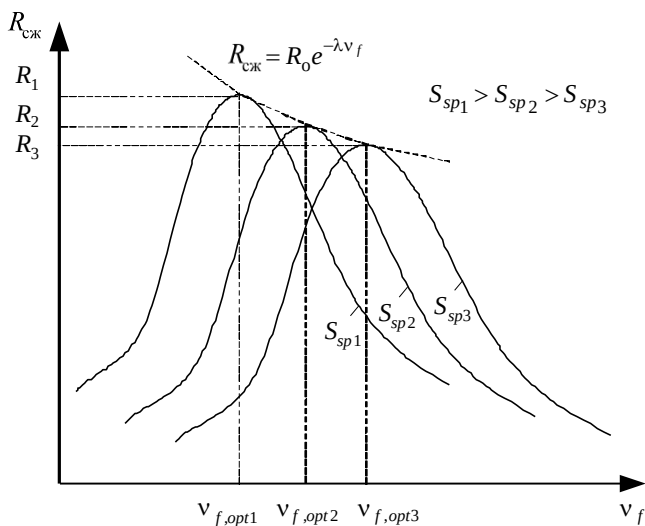


Рис. 2.2. Зависимость прочности композиционных материалов от дисперсности наполнителя

Оптимизация микроструктуры по параметрам деформативности, эксплуатационной стойкости и другим физико-техническим свойствам (по каждому в отдельности) дает идентичные значения $v_{f,opt}$, что фактически является подтверждением «правила створа». Однако

оптимизация структуры по подвижности смеси, как правило, дает другие значения $v_{f,opt}$.

Зависимость прочности от дисперсности наполнителя $R_b = f(S_{sp})$ (при $v_f = \text{const}$) удовлетворительно аппроксимируется экспонентой (рис. 2.). Результаты многочисленных исследований показывают, что с увеличением S_{sp} наблюдается рост прочности.

Существенным является и то, что при увеличении дисперсности наполнителя положение экстремума $v_{f,opt}$ смещается в область наименьших значений объемной степени наполнения.

Поверхностные явления, протекающие на границе раздела фаз, оказывают влияние на структуру и свойства граничных слоев вяжущего вещества. Интенсивность указанных процессов регулируют введением различных поверхностных веществ, изменяющих условия смачивания поверхности наполнителя, адгезионную прочность на границе раздела фаз и т.д. Это приводит к смещению экстремума функции $R_b = f(v_f)$ в область больших расходов вяжущего при одновременном увеличении прочности связующего.

Из приведенного выше следует вывод, что основополагающая зависимость $R_b = f(v_f, S_{sp})$ с экстремумом при $v_{f,opt}$ характерна только для связующих. Переносить эти представления на макроструктуру нельзя, так как на ее формирование влияют также другие факторы, и оптимизация микроструктуры по прочности является необходимым, но не достаточным условием разработки материала.

2.1.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ

В строительстве связующие находят применение в составе клеев, мастик, замазок, композиций для различных покрытий и инъекций. Макроструктура композиционных материалов (бетонов) формируется при совмещении связующего с природными или искусственными заполнителями. При этом микроструктура является только одним из компонентов бетона.

При постоянной температуре зависимость свойств материалов от структурных факторов представляется в виде

$$R = f\left(\frac{R_b}{R_{cf}}, \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_{cf}}, \frac{v_b}{v_{cf}}, f_{cf}\right),$$

где $\frac{R_b}{R_{cf}}, \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_{cf}}$ – соответственно, соотношение прочностных и деформативных свойств связующего и заполнителей; v_b, v_{cf} – объемные доли связующего и заполнителей; f_{cf} – фактор, характеризующий прочность сцепления на границе раздела фаз «связующее – заполнитель».

При выбранных видах заполнителя и известном составе связующего отношения прочностных и деформативных свойств этих компонентов бетона являются постоянными величинами. Фактором, регулирующим свойства макроструктуры, является соотношение $\frac{v_b}{v_{cf}}$,

и в этом случае зависимость может быть записана в виде

$$R = f\left(\frac{v_b}{v_{cf}}, f_{cf}\right) \left(\text{при } \frac{R_b}{R_{cf}}, \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_{cf}} = \text{const}\right).$$

Эта зависимость представлена на рис. 2.3.

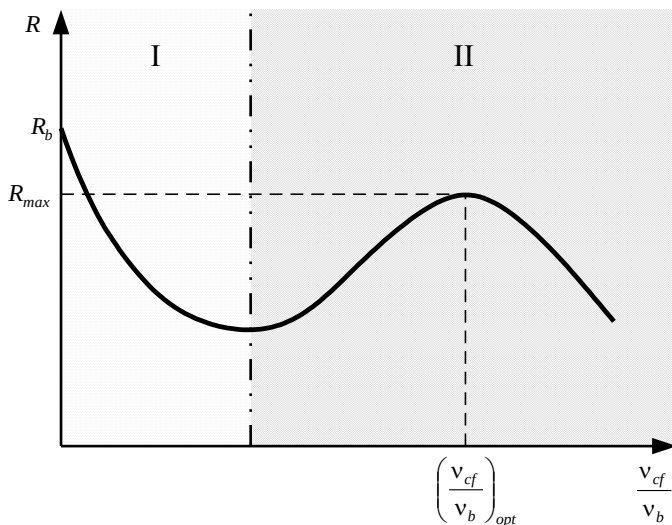


Рис. 2.3. Обобщенная зависимость прочности от относительного содержания заполнителя (структура: I – с «плавающими» зёрнами заполнителя, II – с контактным расположением зёрен)

Прочность макроструктуры меньше прочности связующего. При распределении малых количеств заполнителя по объему материала формируется макроструктура с «плавающими» зернами заполнителя. Для такого типа структуры характерно отсутствие контактного взаимодействия между зернами заполнителя, и в этом случае прочность бетона снижается пропорционально уменьшению количества связующего.

Образование жесткого каркаса при формировании структуры с *контактным* расположением зерен заполнителя приводит к некоторому повышению прочности бетона, которое зависит от плотности каркаса. Плотные каркасы образуются при использовании прерывистого гранулометрического состава заполнителей. При этом эффект упрочнения реализуется в смесях, содержащих 4...5 фракций заполнителя.

На свойства как микроструктуры, так и бетонов в целом значительное влияние оказывает пористость. Минимальное значение пористости характерно для оптимальной структуры: у связующих такая структура формируется при $v_{f,opt}$, а у бетонов – при $\left(\frac{v_{cf}}{v_b}\right)_{opt}$.

Увеличение прочности на рис. 2.1 и 2.3 объясняется снижением пористости в результате уменьшения количества вяжущего вещества, которое, находясь в вязкопластичном состоянии, в процессе перемешивания вовлекает воздух. Снижение прочности связующего и

бетона при $v_f > v_{f,opt}$ и $\frac{v_{cf}}{v_b} > \left(\frac{v_{cf}}{v_b}\right)_{opt}$ обусловлено недостатком вя-

жущего вещества. Установлено, что значительное влияние на свойства композитов оказывают не только абсолютные значения пористости, но и ее дифференциальные и интегральные характеристики (распределение пор по диаметрам, удельная поверхность порового пространства, величина открытой пористости и др.). Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что зависимость прочности композитов от их пористости удовлетворительно аппроксимируется экспонентой:

$$R = a \exp(-b\Pi),$$

где a, b – эмпирические коэффициенты.

Как уже было отмечено, достижением полиструктурной теории является создание каркасных бетонов, получаемых пропиткой связующим подготовленного каркаса из крупного заполнителя [68]. Та-

кая технология позволяет на стадии проектирования материала определять критерии для оптимизации структуры каркаса и связующего, что обеспечивает получение композитов с заданными свойствами на основе различных вяжущих, в том числе мало совместимых. В рамках полиструктурной теории были получены следующие результаты [68; 73]:

1) показана возможность регулирования физико-технических свойств композитов изменением фильности поверхности заполнителей и устройства эластичных слоев по их поверхности;

2) в рамках интенсивной раздельной технологии обоснована целесообразность использования антагоничных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и добавок, проведение технологического процесса в различных температурных условиях, а также применение турбулентных и других быстроходных смесителей;

3) доказана рациональность дифференцированного подхода к выбору режимов уплотнения смесей, так как реологические свойства микро- и макроструктуры различны;

4) обоснована целесообразность полидисперсного армирования;

5) разработана интенсивная раздельная технология, обеспечивающая получение стойких и долговечных строительных композитов и позволяющая сократить длительность тепловой обработки на 15...20 %. Предлагаемая технология следует из полиструктурной теории, и основана на принципе раздельного формирования микро- и макроструктур композита в режимах, близких к оптимальным.

Дальнейшее развитие полиструктурной теории предполагает решение следующих задач [67; 68]:

1) установить зависимости свойств композитов от концентрации клеящего вещества и параметра, интегрально определяющего интенсивность энергетического взаимодействия в контактной зоне;

2) разработать двухстадийные методы проектирования составов композитов, базирующихся на оптимизации уровней микро- и макроструктуры;

3) решить топологические проблемы упаковки смеси заполнителей различной плотности, разных размеров и форм;

4) разработать новые методы оценки удобоукладываемости бетонных смесей, приготовленных по интенсивной раздельной технологии;

5) установить гидродинамические закономерности движения масс связующих, в том числе цементных суспензий, в быстроходных смесителях и расширить представления об особенностях гидратации вяжущих и структурообразовании смесей, подвергающихся сильным гидромеханическим воздействиям;

6) определить технологические режимы изготовления композитов с учетом многообразия требований к бетонным смесям, применяемым вяжущим веществам, заполнителям и другим компонентам материала.

2.2. СИСТЕМНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Современный подход к решению технологических задач основан на принципах системного анализа [74; 75]. Согласно этим принципам технологический процесс рассматривается как сложная система, состоящая из элементов различных уровней детализации: от атомного уровня до отдельного технологического подпроцесса.

Система состоит из взаимодействующих элементов. Функционирование системы невозможно понять, рассматривая только свойства отдельных элементов: существен как способ взаимодействия элементов, так и взаимодействие элементов или самой системы с окружающей средой. Анализ элементарных процессов, проводимый отдельно, не позволяет установить стадию технологического процесса (например, массоперенос вещества осуществляется на нескольких технологических переделах: при химической реакции взаимодействия вяжущего с активатором; при перемешивании компонентов, тепловой обработке и др.). Также и анализ отдельных стадий процесса без выявления взаимосвязи друг с другом и окружающей средой не дает возможности судить о технологическом процессе в целом.

При анализе технологического производства принято выделять несколько уровней иерархии, между которыми существуют отношения соподчиненности. На первом уровне располагаются элементарные процессы технологии (химические, массообменные, тепловые, механические, гидромеханические), на более высоких – элементы, которые выделяются по какому-либо признаку, например, по административно-хозяйственному или производственному (цеха, производства, предприятия и т. д.). При анализе отдельного процесса в качестве элементов или ступеней иерархии могут выступать явления, в совокупности определяющие целевую функцию процесса, например, химическое превращение, теплообмен и пр. Основная идея системного анализа состоит в применении общих принципов разделения (декомпозиции) системы на отдельные элементы, установлении связей между ними, в определении целей исследования и установлении этапов для их достижения.

Системный подход к исследованию технологических процессов имеет цель получения оценок функционирования процесса на любом уровне декомпозиции и осуществляется в несколько этапов. Отдельный элемент системы в зависимости от поставленной цели может рассматриваться как отдельная система с более детализованными уровнями декомпозиции.

Академик В.В. Кафаров выделяет четыре основных этапа системного исследования процесса.

1) *Смысловой и качественный анализы объекта*, производимые для выявления уровней декомпозиции, отдельных элементов и связей между ними. Установление уровней иерархии и выбор элементов осуществляются, исходя из общей цели исследования и степени изученности процесса.

2) *Формализация имеющихся знаний об элементах и их взаимодействии*, представление этих знаний в виде математических моделей (структурная идентификация [76; 77]). Источником знаний обычно служат фундаментальные законы и экспериментальные данные. В математической модели формализуется рассматриваемый процесс, устанавливаются математические связи между входными и выходными параметрами.

3) *Математическое моделирование процесса* и определение адекватности модели. Адекватность, то есть соответствие результатов моделирования экспериментальным данным, определяется уровнем знаний о процессе и обоснованностью принятых допущений. Математическая модель представляет собой совокупность математического описания и алгоритма решения, доведенную до конкретной реализации (программы на ЭВМ).

4) *Идентификация математических моделей элементов*. Математические модели сложных процессов (состоящих из нескольких элементарных) являются системами уравнений, представляющих детерминированные фундаментальные законы, отражающие только общий характер явления при совокупности ограничений и допущений. Реальные условия протекания процессов далеки от «идеальных», поэтому модели содержат коэффициенты (параметры модели), определяемые экспериментально.

При рассмотрении технологического процесса как сложной системы необходимо провести декомпозицию и установить связи между элементами и окружающей средой. Декомпозицию проводят по разделению процесса на основные операции (элементы): подготовка материалов, смешение компонентов, формование полуфабриката, тепловая обработка и дополнительные операции. Элементы в

системе находятся в определенных отношениях (связях) между собой и окружающей средой. Связи подразделяются на входы или факторы, оказывающие влияние на функционирование элемента (системы), и выходы или отклики, являющиеся воздействием элемента (системы) на окружающую среду (см. рис. 2.4).

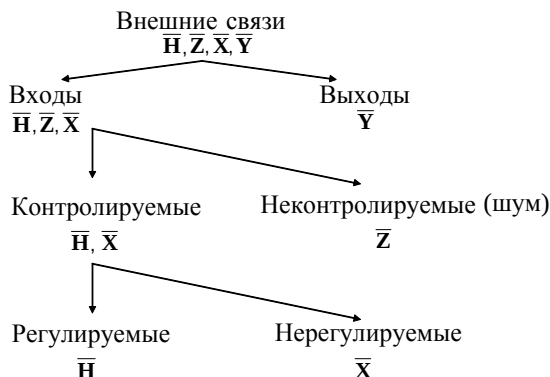


Рис. 2.4. Классификация внешних связей

Контролируемые и регулируемые входы (вектор $\bar{H}$) – управляющие факторы.

Контролируемые и нерегулируемые входы (вектор $\bar{X}$) – известные факторы, но не изменяемые произвольно (нерегулируемость входов может быть связана с трудностью регулирования).

Неконтролируемые факторы (вектор $\bar{Z}$) – воздействия на систему, которые находятся вне контроля.

Причины неконтролируемости факторов различны:

- недостаточная изученность процесса (неизвестно, может ли данный фактор существенно влиять на функционирование системы);
- отсутствие умения контролировать выделенный фактор (индивидуальность человека, работающего с системой);
- значительное количество малозначимых факторов, суммарное воздействие которых оказывается существенным для системы; влияние этих факторов имеет случайный характер.

Определенная последовательность в выполнении основных операций (элементы) в технологическом процессе (система) предполагает наличие очевидной взаимосвязи между элементами: отклики предыдущего элемента представляют входы последующего. Выход предыдущего элемента может быть как управляемым, так и неуправляемым входом последующего элемента.

Математическое описание функционирования системы в общем виде представляют системой уравнений

$$y_i = y_i(\bar{H}, \bar{X}, \bar{Z}).$$

Принципиально каждое уравнение системы определяет зависимость i -го выхода от всех входных воздействий. Так как установить влияние неконтролируемых факторов $\bar{Z}$ невозможно, математическую модель упрощают, при этом оценку «шума» (влияние фактора $\bar{Z}$) выделяют в самостоятельную задачу:

$$y_i = y_i(\bar{H}, \bar{X}).$$

Последнюю математическую модель можно получить двумя различными способами – на основе структурного и эмпирического подходов.

1) *Структурный подход* базируется на записи модели процесса с помощью фундаментальных законов. Такой подход применяется для хорошо изученных систем;

2) *Эмпирический подход* (или метод «черного ящика») основан на определении модели функционирования системы только на экспериментальных данных. Этот подход используется при исследовании сложных систем, теоретическое описание которых ограничено или невозможно.

На практике изучение сложных систем (процессов) проводят поэтапно: на первом – их изучают эмпирически, что облегчает быстрое освоение; на втором – углубленно изучают механизмы функционирования, которые значительно улучшают ранее полученные результаты.

В настоящее время в научно-технической литературе [78] формируются системные представления о строительных материалах с присущими им атрибутами:

- наличие структуры;
- целостность совокупности элементов;
- наличие устойчивых связей между элементами, в том числе существенных, определяющих интегративные свойства системы.

При системных исследованиях легко обнаруживаются внутренняя противоречивость и парадоксальность процесса синтеза строительных материалов.

Парадокс целостности: познание системы как целостности невозможно без анализа ее частей.

Возможны два способа декомпозиции (разбиения) целостной системы.

1) После разбиения целостной системы получают элементы (части), которые не несут в себе целостные свойства исходной системы. При разработке бетона как системы естественным представляется разбиение на отдельные входящие в него компоненты. Однако такое представление не позволяет, изучая свойства компонентов (элементов), с необходимой достоверностью предсказать свойства всей системы в целом. Такая декомпозиция практической ценности не представляет. Указанное справедливо и при декомпозиции системы только по масштабному структурному признаку (макро- и микроструктура, рассматриваемые в полиструктурной теории).

2) Выделяют такие части (элементарные образования), которые сохраняют в специфической форме целостные свойства исследуемой системы (условно называется «целостным» разбиением). В качестве элементарного образования служит образец материала, свойства которого определяются как свойствами составляющих компонентов, так и присущими материалу (системе) интегративными свойствами. Откуда следует, что *без целостного системного подхода невозможно изучение материала с целью прогноза его практической эксплуатации.*

Таким образом, парадокс целостности состоит в том, что целостное описание системы возможно только при «целостном» ее разбиении на части, т. е. при описании данной системы как некой целостности. Однако даже интегративное свойство системы на качественном уровне может изучаться по существу вне системы (например, смачиваемость дисперсной фазы, адгезионная прочность на границе «вяжущее – дисперсная фаза» и др.).

Выделяют четыре вида свойств системы:

1) *целостное свойство системы;* здесь свойство принадлежит рассматриваемой системе в целом, но не ее составным элементам (например, эксплуатационные свойства бетона (система) не принадлежат отдельным компонентам (элементам));

2) *нецелостное свойство системы;* свойство принадлежит составным элементам, но не системе в целом (например, цемент (элемент) обладает определенной удельной поверхностью, которую цементный камень в бетоне (система) не наследует);

3) *целостно-нецелостное свойство системы;* свойство принадлежит как системе в целом, так и его составным элементам (прочность и деформативность бетона (системы) зависит от прочности и деформативности заполнителей и цементного камня (элементов));

4) *«небытийное» свойство*; свойство не принадлежит ни системе в целом, ни ее элементам.

Целостное разбиение систем возможно только при наличии целостно-нецелостного свойства системы.

Изучая только свойства компонентов как подсистем системы (при декомпозиции), нельзя судить о свойствах системы в целом.

Часто при определении системы предполагается только наличие первого – целостного, интегративного свойства системы.

Особенностью композиционных материалов, отличающей их от механических смесей компонентов (свойства которых определяются аддитивно) является наличие границы раздела фаз, определяющей интенсивность процессов структурообразования и свойства материала (системы). На границе раздела фаз формируется контактный слой, обеспечивающий сцепление компонентов (адгезионную прочность – новое интегративное свойство, которым не обладают входящие в систему элементы) и свойства материала. Объединение компонентов приводит к образованию на границе раздела фаз слоев с измененными свойствами (сольватный слой), оказывающими влияние на процессы формирования свойств системы, отличных от характеристик компонентов (например, процессы твердения цемента в большом объеме отличаются от процессов в тонких слоях на границе раздела фаз).

Таким образом, при изучении строительных материалов наличие парадокса целостности. С одной стороны, оценку и анализ строительных материалов можно производить только на основе рассмотрения материала как целостной и единой системы; с другой – изучение материала невозможно без анализа ее частей. Именно поэтому исследования структуры и свойств материала осуществляются на основе изготовления опытных образцов и изучения межэлементных связей при сохранении целостности системы.

Парадокс иерархичности: описание системы возможно только при наличии ее описания как элемента надсистемы (более широкой системы), и обратно, описание системы как элемента надсистемы возможно только при наличии описания данной системы (подсистемы являются системами для своих подсистем, при этом каждая система входит в некоторую надсистему).

При разработке строительного материала (системы) надсистемой являются строительные материалы, пригодные для использования в заданных условиях эксплуатации.

При изучении строительных материалов присутствует парадокс иерархичности.

В системном подходе к анализу сложных слабоструктурированных объектов (например, теплоизоляционные керамзитовые засыпки, минеральная вата и другие материалы с малыми межэлементными связями) основополагающую роль при их структурировании играет общее понятие системы. Здесь понятие системы выступает как способ представления объектов (наряду с другими, несистемными, представлениями).

Выделение систем возможно путем расчленения сложных явлений, процессов на множество составных элементов (систем различной природы). Между ними выявляются *системообразующие межэлементные связи и отношения*, придающие целостность.

Рассмотрим строительные материалы на основе цемента (надсистема). Механическая смесь компонентов еще не является композитом (системой). Она станет системой только тогда, когда в ней в результате взаимодействия компонентов (элементов) на границе раздела фаз возникнут адгезионные взаимодействия, обеспечивающие связность системы; появляется новое системообразующее свойство.

Другой способ выделения системы – это представление не всего исследуемого объекта, явления или процесса как системы, а только его отдельных сторон, аспектов, граней, являющихся существенными для исследуемой проблемы. Здесь каждая система в одном и том же объекте выражает только определенную грань его сущности. Такое применение понятия системы позволяет досконально и целно изучать разные аспекты или грани единого объекта (например, поверхностные явления: смачиваемость, капиллярные процессы и др.).

Во многих случаях целостность системы подразумевает, что изменение любого элемента системы оказывает воздействие на другие ее элементы и ведет к изменению всей системы, поэтому часто невозможно разложить целостную систему на отдельные компоненты таким образом, чтобы не потерять ее интегративных свойств.

Часто то, что называют системами, на самом деле, не отвечает требованиям систем в строго научном понимании, так как многие из них плохо организованы и не обладают интегративными качествами (свойствами): свойство или потенциал таких систем не больше, чем сумма свойств или потенциалов составных элементов. Многие существующие технические и организационные системы в правильном понимании являются *псевдосистемами*, так как не удовлетворяют основным системным требованиям.

2.3. ВЫБОР ТИПА СТРУКТУРЫ

Требования к качеству и безопасности современных строительных изделий и конструкций, а следовательно, и качеству строительных материалов постоянно повышаются, поэтому необходим рациональный выбор как компонентов материала, так и его структуры. Требования можно классифицировать как *частные* и *комплексные*. Частные требования определяют достаточно малый перечень свойств и узкие диапазоны их варьирования. Такие требования формулируются для материалов функционального (специального) назначения: радиационно-защитных, химически стойких, коррозионно-стойких, теплоизоляционных, жаростойких и пр.

Комплексные требования характеризуются широким перечнем свойств и значительными диапазонами их изменения. Примером строительных материалов, удовлетворяющих комплексным требованиям, являются градиентные эпоксидные материалы, обладающие высокой прочностью, атмосферо- и химической стойкостью. Указанные свойства определяются как свойствами полимерной матрицы, так и низкой пористостью композита, то есть основной задачей исследователя является определение значений рецептурных и технологических факторов, минимизирующих пористость материала.

Часто при разработке материала требуемые показатели могут быть достигнуты только при одновременном формировании различных типов структур, которые реализуемы только при различных технологиях изготовления.

Пусть для i -го свойства q_i установлены допустимые границы:

$$q_i \in [q_{i,\min}, q_{i,\max}] , i = \overline{1, N} .$$

Предположим, что выбранная технология может обеспечить изменение i -го свойства в интервале Δq_i^* ; очевидно, что при выполнении условия

$$[q_{i,\min}, q_{i,\max}] \subset \Delta q_i^* , i = \overline{1, N} ,$$

выбранная технология позволяет получить материал с заданными показателями качества. В том случае, если, *независимо от выбора технологии*, хотя бы для одного показателя качества

$$[q_{i,\min}, q_{i,\max}] \not\subset \Delta q_i^* ,$$

то при выбранной технологии требуется привлечение дополнительных технологических приемов.

Данные технологические приемы должны быть такими, чтобы выполнялось условие

$$[q_{i,\min}, q_{i,\max}] \subset \bigcup_{j=1}^T \Delta q_{ij}^*,$$

где T – количество технологий.

Последнее условие обосновывает использование в строительном материаловедении трехфазных комбинированных структур (рис. 2.5).

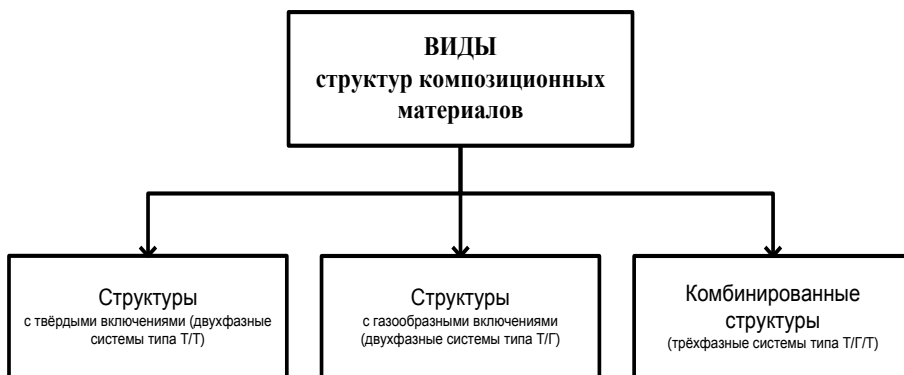


Рис. 2.5. Классификация видов структур композиционных строительных материалов (Т – твердая фаза; Г – газовая фаза)

Для выделенных типов структур зависимости эксплуатационных свойств от содержания компонентов (в первом приближении) имеют вид:

– для материалов со структурой типа «Т/Т»

$$q_i = q_{m,i}(1 - v_f) + q_{f,i}v_f, \text{ при } v_p \ll v_f;$$

– для материалов со структурой типа «Т/Г»

$$q_i = q_{m,i}(1 - v_f), \quad v_f \equiv v_p;$$

– для материалов со структурой типа «Т/Г/Т»

$$q_i = q_{m,i}(1 - v_f - v_p) + q_{f,i}v_f,$$

где индексы « m », « f » и « p » используются для обозначения вяжущего вещества, дисперсной фазы и воздушных пор; v_f и v_p – объемные доли дисперсной фазы и воздушных пор соответственно ($v_f + v_p + v_m = 1$).

Из представленных уравнений следует, что свойства могут варьироваться в интервале:

– для материалов со структурой типа «Т/Т»

$$q_{f,i} > q_i > q_{m,i} ;$$

– для материалов со структурой типа «Т/Г»

$$q_{m,i} > q_i > q_{p,i} .$$

При прочих равных условиях управление структурой и свойствами трехфазных материалов (типа «Т/Г/Т») осуществляется посредством направленного изменения содержания воздушных пор: при $v_p \rightarrow v_p^j$ (здесь v_p^j – объемная доля воздушных пор, формирующихся при осуществлении j -й технологии) свойства материала приближаются к свойствам материала с типом структуры «Т/Г», а при $v_p \rightarrow 0$ – к свойствам материала с типом структуры «Т/Т». Отсюда очевидно, что для материала с типом структуры «Т/Г/Т» при прочих равных условиях диапазон Δq_i^* значительно шире (особенно при $v_p \rightarrow v_{p,\max}$).

Сравнительный анализ поризованной (воздушные поры располагаются только в вяжущем веществе) и крупнозернистой (зерна дисперсной фазы склеены тонкими прослойками вяжущего вещества) структур показывает, что наибольшее значение v_p из комбинированных структур (рис. 2.5) имеет крупнозернистая. Свойства крупнозернистой структуры можно варьировать в широком диапазоне за счет выбора типа упаковки дисперсных частиц (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Объем пустот при различных системах укладки шаров [74]

Укладка	Число контактов с соседними шарами	Пустотность, %
Кубическая	6	47,64
Простая шахматная	8	39,55
Двойная шахматная	10	30,20
Пирамидальная	12	25,95
Тетрагональная	12	25,95

Таким образом, строительные материалы, к которым предъявляются комплексные требования, должны иметь крупнозернистую структуру, отдельные фрагменты (слои) которой могут иметь различную пористость.

2.4. ДЕКОМПОЗИЦИЯ СИСТЕМЫ КРИТЕРИЕВ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Во многих случаях, если способы модификации традиционных материалов исчерпаны, проводится создание новых строительных материалов. Также это целесообразно при изменении интенсивности эксплуатации и расширении области применения материала. Для каждого эксплуатационного воздействия устанавливают количественное значение и границы изменения соответствующего свойства. Совокупность свойств определяет качество материала (перечень и количественные значения свойств устанавливает специалист соответствующей отрасли промышленности или заказчик). Выделенные свойства целесообразно классифицировать на экстенсивные и интенсивные [79].

Интенсивными называются свойства, на величину и характер изменения которых значительное влияние оказывают процессы, протекающие на границе раздела фаз (например, механические и деформативные свойства, стойкость в агрессивных средах и др.). Интенсивные свойства по своей сущности аналогичны интегративным свойствам системы «строительный материал», выделяемым при ее анализе [78; 80]. *Экстенсивные свойства* – показатели материала, которые в основном (влияние границы раздела фаз незначительно и не превышает статистическую погрешность эксперимента) зависят от содержания компонентов и количества энергии, подведенной в материал в процессе его изготовления (средняя и истинная плотность, теплоемкость, теплопроводность, пористость и пр.).

Анализ области применения и расчеты значений экстенсивных свойств по методу абсолютных объемов являются основанием для выдвижения *гипотез о видах вяжущего вещества и дисперсных фаз* (рис. 2.6). Выбор основных компонентов материала может производиться на основе существующей информации, опыта исследователя и анализа механизмов взаимодействия эксплуатационных сред с компонентами композита. Это требует также привлечения фундаментальных наук: физики, химии, физической химии и др.

Качеством материала управляют с помощью варьирования *рецептурно-технологических факторов*, выбор которых зависит от знаний о материале и технологии, а также фактических возможностей управления производством (уровня техники). Для этого методами математического планирования эксперимента устанавливают уравнения регрессий для каждого свойства. При этом материал представляется в виде модели «черного ящика». Такой подход при-

годен для решения практических инженерных задач и установления основных закономерностей для новых строительных материалов (первый и второй этапы развития технологии).

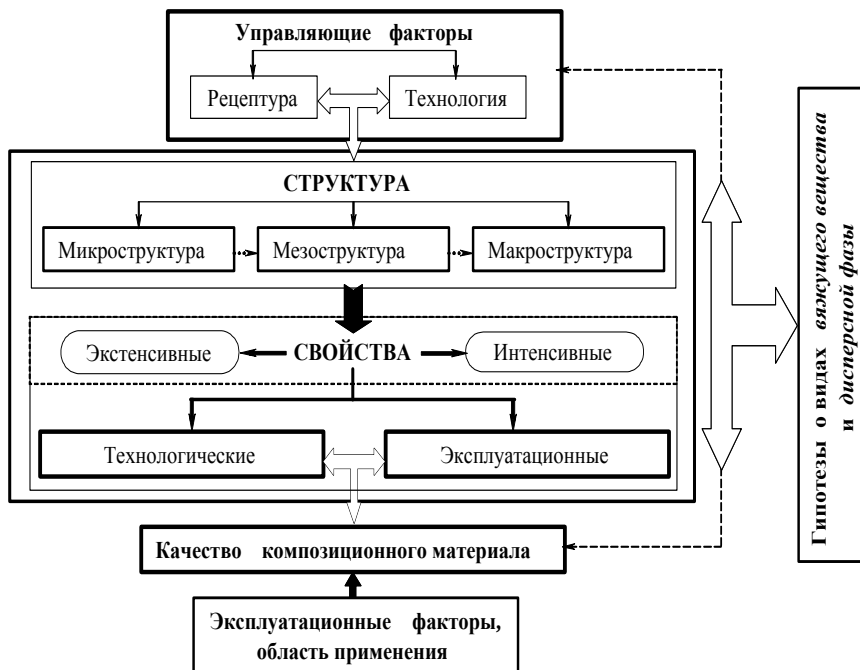


Рис. 2.6. Схема конструирования строительного материала с использованием представлений полиструктурной теории

Представление композиционных строительных материалов полиструктурными позволяет поэтапно оптимизировать их структуру и свойства (рис.2.6). Это значительно расширяет возможности исследователя: каждый структурный уровень рассматривается как новый материал с заданными качественными показателями, достижение которых является самостоятельной задачей, решаемой с привлечением индивидуальных рецептурных и технологических ресурсов (рецептурно-технологических факторов).

Количество структурных уровней зависит от рецептуры композита и опыта исследователя (технолога). В общем случае выделяют микро-, мезо- и макроструктуру.

Управление свойствами субмикроструктуры – на атомарном или молекулярном уровнях – в настоящее время не проработано, т. к.

многообразие механизмов взаимодействия между атомами и молекулами имеет универсальный характер и не зависит от структурного уровня материала.

Уровень микроструктуры выделяют для композитов, получаемых на вяжущих веществах, не содержащих дисперсные фазы. К таким вяжущим веществам относятся синтетические смолы, термопласты, термореактивы и др. Затвердевшие материалы на основе минеральных вяжущих веществ являются композиционными, состоящими из не прореагировавших зерен вяжущего (для портландцементов такие частицы получили название «клинкерный фонд») и продуктов гидратации (клеящее вещество). Такие вяжущие топологически подобны мезо- и макроструктуре, которые содержат дисперсные фазы (соответственно, наполнители и заполнители). Для каждого структурного уровня устанавливают показатели качества, по которым проводится оптимизация.

Для строительных материалов вариативно-каркасной структуры дополнительно выделяют уровень каркаса, склеенного из зерен заполнителя, а также мезоструктуру (пропиточная композиция) и макроуровень (бетон). Показатели качества для указанных структурных уровней каркасного бетона приведены на рис. 2.7...2.10. При «переходе» на следующий структурный уровень (к новому материалу) оптимизированные рецептура и технология предыдущего уровня уточняются. Поэтому последовательное совмещение уровней (от микро- до макроструктуры) требует выделения критериев (свойств), обеспечивающих получение качественного композиционного материала на уровне макроструктуры (продукта технологии).

Для топологически подобных структурных уровней, т. е. содержащих дисперсные фазы (например, серной мастики и бетона), таким критерием является подвижность смеси. Часто материал (композит) рассматриваемого структурного уровня, полученный из смеси с требуемой подвижностью, обладает меньшей прочностью по сравнению с композитом, структура которого оптимизирована по прочности. Однако использование подвижной смеси на последующем структурном уровне обеспечивает изготовление качественного материала, рецептура и технология приготовления которого определяются собственными показателями качества. В этом случае реализуется принцип совмещения структур, согласно которому оптимальный по выбранному показателю качества материал (структурный уровень) получают из неоптимальных предыдущих структурных уровней.

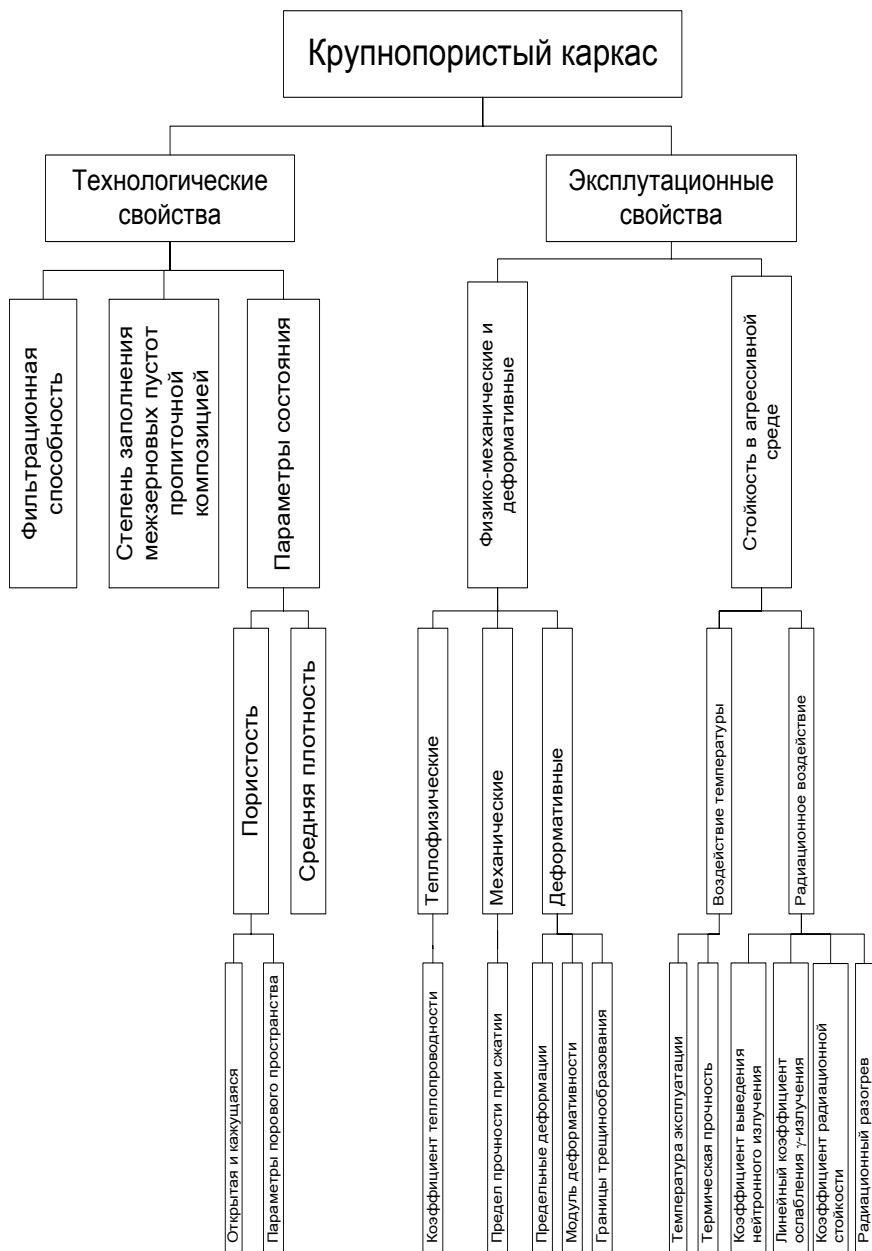


Рис. 2.7. Показатели качества крупнопористого каркаса материала вариативно-каркасной структуры

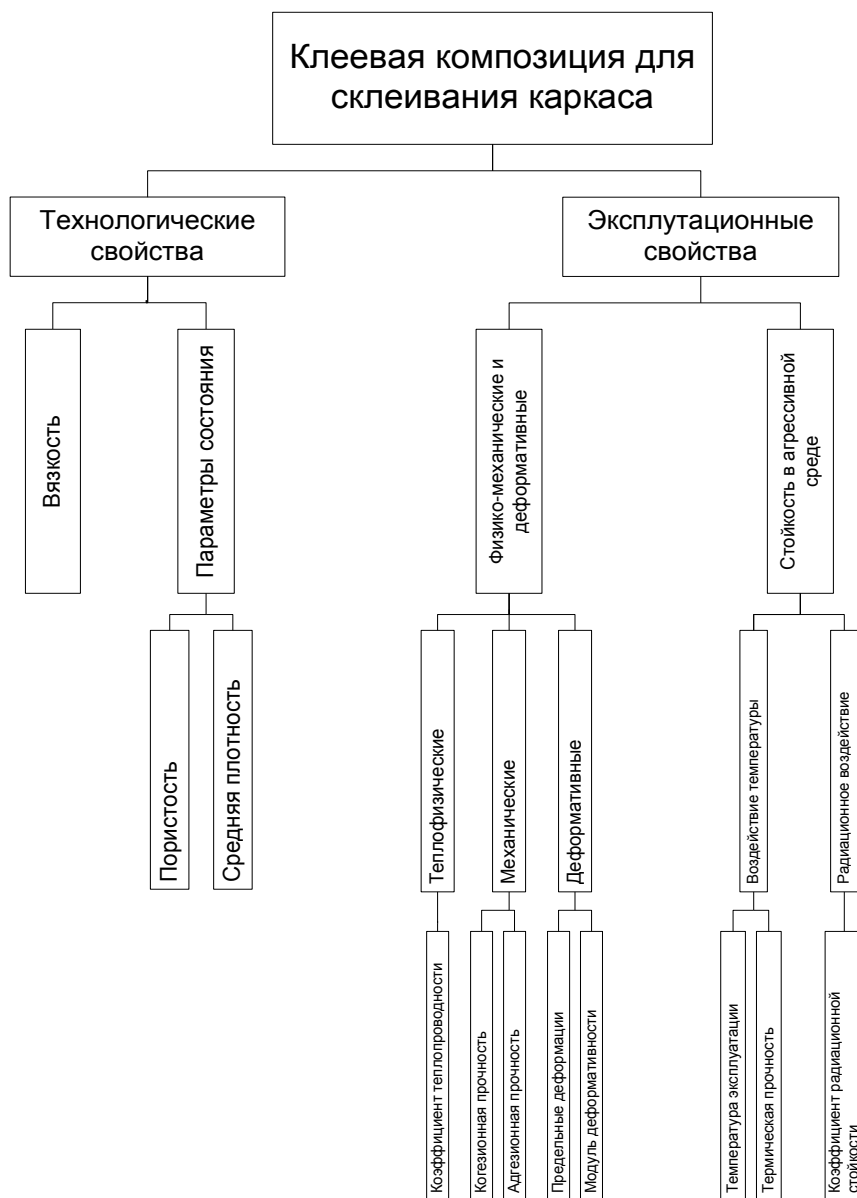


Рис. 2.8. Показатели качества клеевой композиции материала вариативно-каркасной структуры

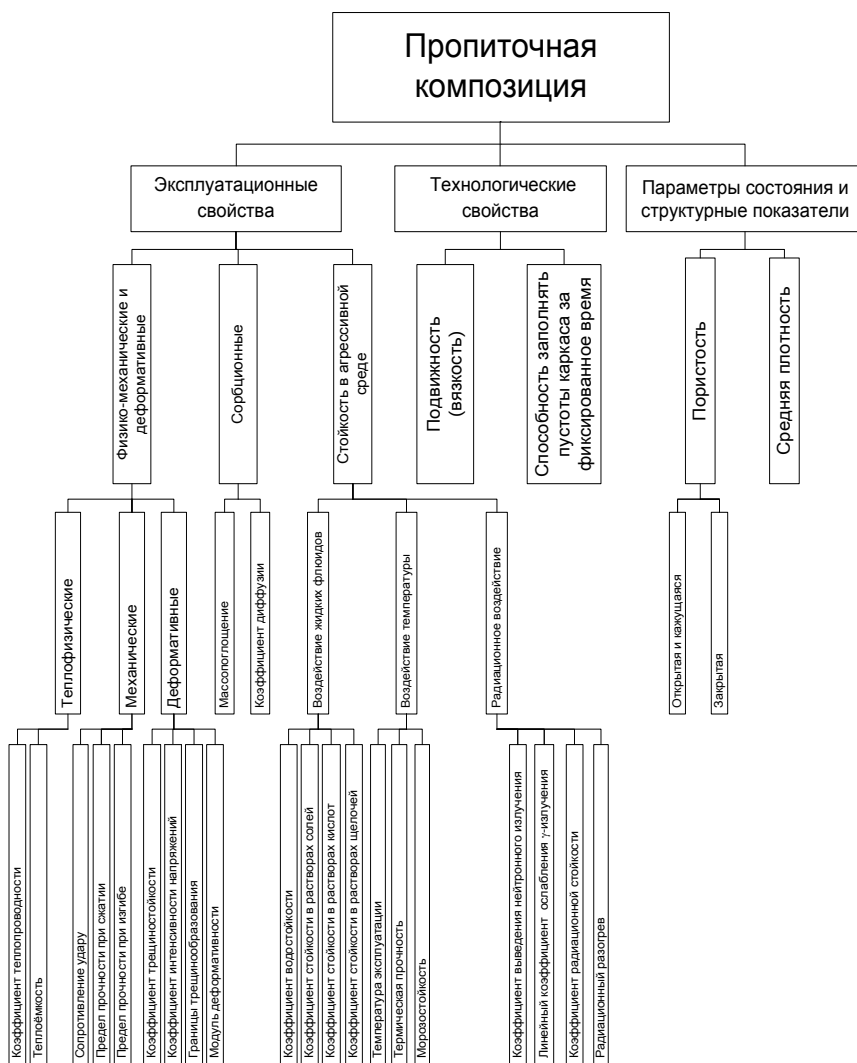


Рис. 2.9. Показатели качества пропиточной композиции материала вариатропно-каркасной структуры

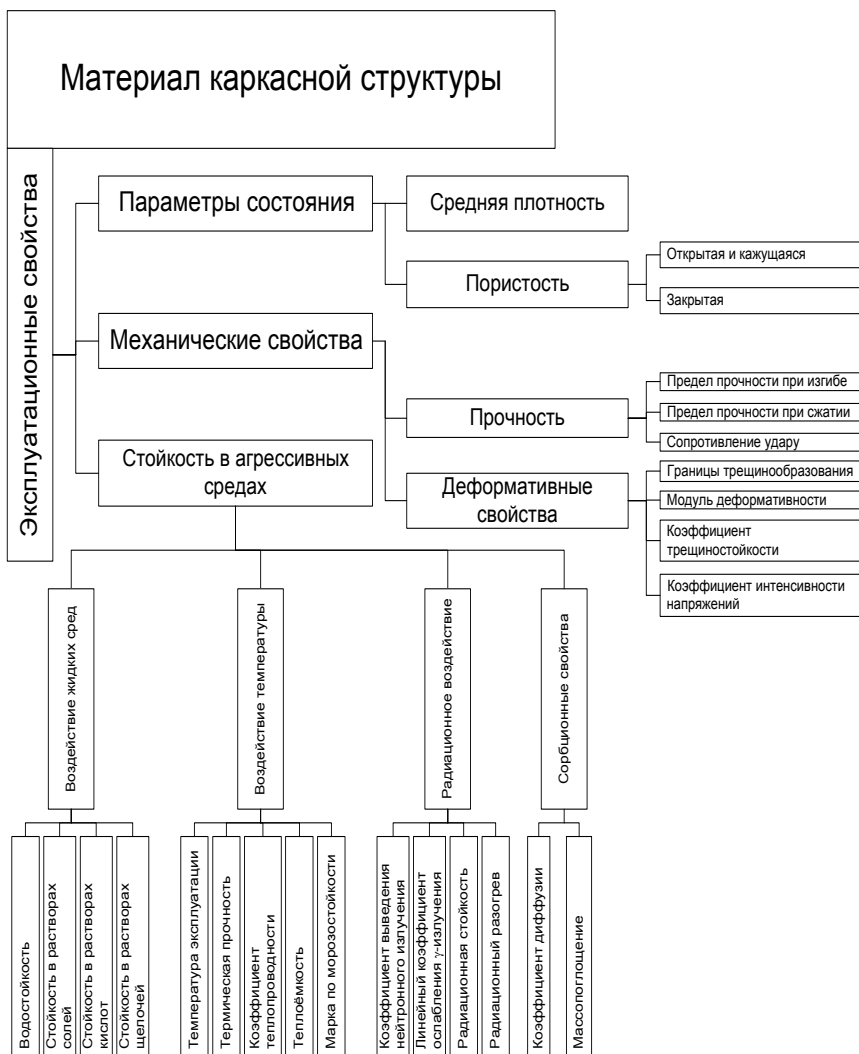


Рис. 2.10. Показатели качества материала вариатропно-каркасной структуры

Для материалов, не содержащих дисперсные фазы, оптимизацию рецептуры и технологии приготовления целесообразно проводить по прочности. Другие показатели качества не оптимизируются (предполагается, что их значения должны варьироваться в заданном диапазоне).

Особенностью каркасных бетонов является их получение путем совмещения двух «самодостаточных» структур (пропиточной композиции и крупнопористого каркаса заполнителей), имеющих специфические показатели качества. В общем случае к компонентам каркасного бетона устанавливаются различные требования, что затрудняет их совмещение. Например, для пропиточной композиции приоритет устанавливают по прочности, которая, как правило, достигает максимальных значений у жестких, малоподвижных смесей, а для каркаса – по максимальной плотности, что значительно снижает его пропиточную способность. Установление таких приоритетов для пропиточной композиции и каркаса продиктовано целью достижения очевидной технико-экономической эффективности (максимальная экономия вяжущего вещества, снижение усадки и пр.). При этом нет принципиальных трудностей в создании каркасного бетона на компонентах с такими показателями качества. Однако ограниченность технологических возможностей (определяемая уровнем развития техники) требует поиска компромисса, заключающегося в установлении требований к составляющим структурам каркасного бетона, обеспечивающим их совмещение на современном уровне.

На основе указанного можно сформулировать критерии оптимизации соответствующих составов: пропиточной композиции – по подвижности смеси в вязкопластичном состоянии, крупнопористого каркаса – по пустотности, характеризующей его пропиточную способность и плотность (другие свойства составляющих каркасного бетона должны находиться в заданном диапазоне значений). Возможные отклонения от установленных значений компенсируются корректировкой вида компонентов каждой составляющей каркасного бетона.

Таким образом, оптимизация структуры и свойств радиационно-защитного серного бетона каркасной структуры (алгоритм синтеза) предполагает проведение исследований в два этапа. Предварительно – на основе результатов анализа условий эксплуатации, существующей информации о традиционных материалах и расчетов (как правило, по методу абсолютных объемов) величин экстенсивных свойств проводится декомпозиция системы критериев качества радиационно-защитного серного бетона каркасной структуры и его составляющих структур (крупнопористого каркаса, клеевой и пропиточной композиций) – определяются виды компонентов (формулируются и сокращаются альтернативы), выделяются и ранжируются управляющие рецептурно-технологические факторы. С целью определения границ варьирования управляющих факторов прово-

дятся исследования (первый этап), направленные на установление влияния отдельных рецептурных и технологических факторов на структуру и эксплуатационные свойства композита (или его структурных уровней). На втором этапе получают математические модели влияния совокупности выделенных факторов на эксплуатационные свойства материала. Затем определяются рецептура и технологический режим изготовления материала с заданными свойствами.

2.5. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРАВЛЯЮЩИХ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Выделение и ранжирование факторов проводится не только для установления управляющих рецептурно-технологических параметров, но и для определения явлений, процессов и участвующих фаз, на которые необходимо обратить особое внимание при проведении исследований. В основе выделения и ранжирования управляющих факторов технологии лежит *декомпозиция выделенной группы свойств* (экстенсивных или интенсивных) по явлениям, процессам и фазам (компонентам) до *элементарных факторов* (определяется современным уровнем развития строительного материаловедения и техники). Декомпозиция экстенсивных свойств приведена на рис. 2.11.

Из рис. 2.11 видно, что *экстенсивные свойства* можно изменять факторами, которые определяют только количество и объемное распределение каждого компонента (фазы) в композите.

Декомпозиция *интенсивных свойств* может быть проведена только для отдельных структурных уровней материала каркасной структуры, а именно: для пропиточной композиции (мастики или металла) и крупнопористого каркаса (рис. 2.12 и 2.13). Как видно из представленных рисунков, на интенсивные свойства значительное влияние оказывают процессы, протекающие на границе раздела фаз. Декомпозиция интенсивных свойств проводится до «элементарных» рецептурных и технологических факторов. Причем расположение таких факторов в иерархической структуре может быть различным (от II до IV уровня). Естественно, значимость факторов зависит от их расположения в иерархической структуре и возрастает от нижних к верхним уровням. Перечни элементарных рецептурных и технологических факторов для пропиточной композиции и крупнопористого каркаса приведены в табл. 2.2 и 2.3.

Индивидуальные свойства компонентов оказывают значительное влияние как на показатели качества, так и на технологический процесс изготовления материала.

Для изготовления материала с заданным качеством (формирование альтернатив) могут быть использованы различные материалы. Выбор компонентов (сокращение альтернатив) каждого структурного уровня базируется на существующей информации о традиционных материалах, а также на результатах анализа механизмов деградации материала в условиях эксплуатации.

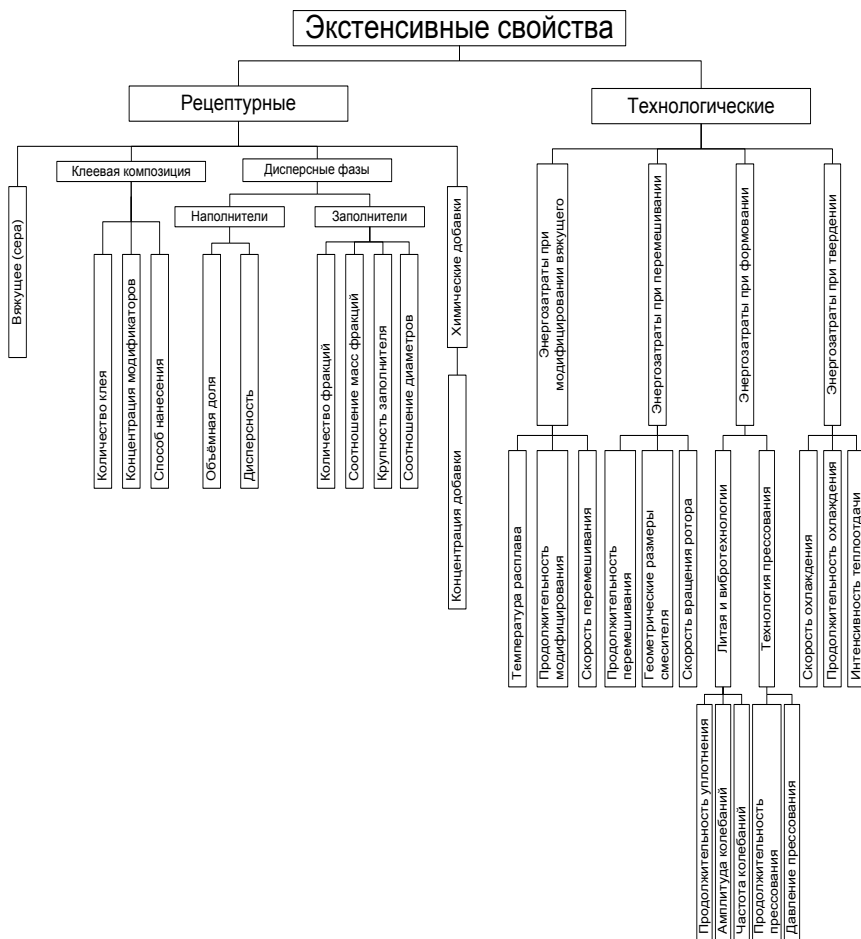


Рис. 2.11. Декомпозиция экстенсивных свойств

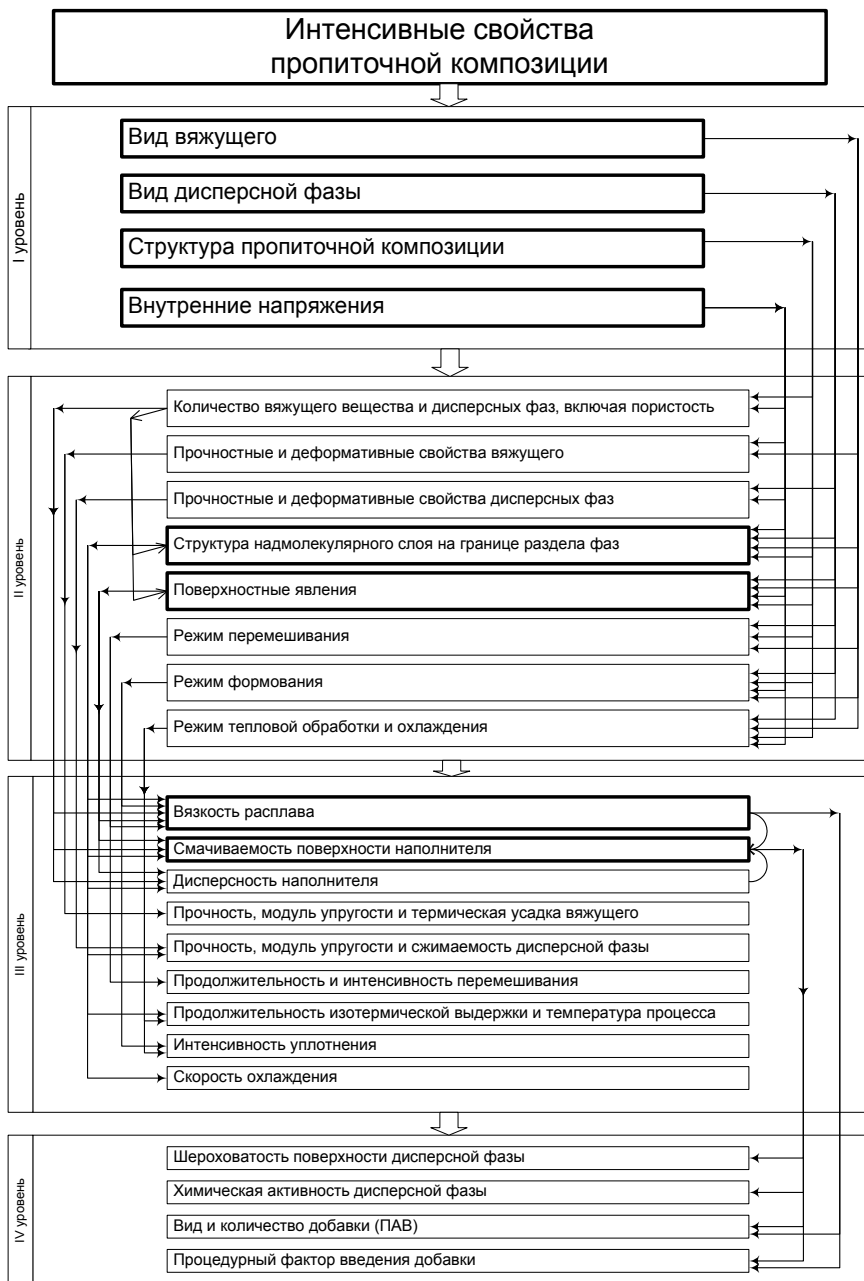


Рис. 2.12. Декомпозиция интенсивных свойств пропиточной композиции

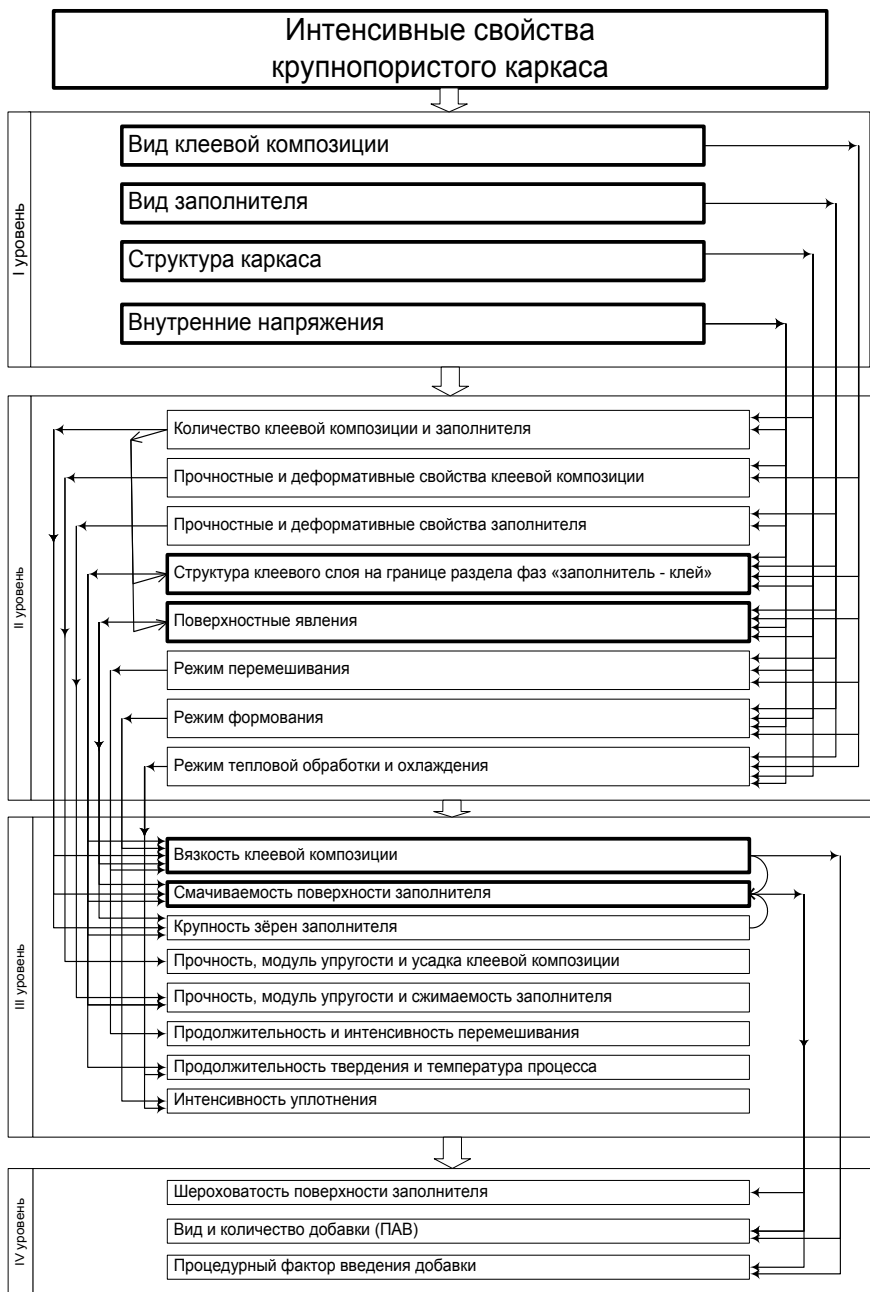


Рис. 2.13. Декомпозиция интенсивных свойств крупнопористого каркаса

Перечни элементарных управляющих рецептурно-технологических факторов для пропиточной композиции

Уровень	Фактор			
	рецептурный		технологический	
	№ п/п	Наименование фактора	№ п/п	Наименование фактора
II	1	Количество вяжущего вещества и дисперсных фаз, включая воздушные поры		
	2	Прочность, модуль упругости, термическая усадка вяжущего		
	3	Прочность, модуль упругости, сжимаемость наполнителя		
III	1	Дисперсность наполнителя	1	Продолжительность и интенсивность перемешивания
			2	Интенсивность уплотнения
			3	Продолжительность изотермической выдержки и температура процесса
			4	Скорость охлаждения
IV	1	Вид и количество добавок	1	Процедурный фактор введения добавки
	2	Химическая активность поверхности наполнителя		
	3	Шероховатость поверхности наполнителя		

Принятие технологического регламента изготовления позволяет значительно сократить перечни управляющих факторов (см. табл. 2.3).

Таблица 2.3

Перечни элементарных управляющих рецептурно-технологических факторов для крупнопористого каркаса

Уровень	Фактор			
	рецептурный		технологический	
	№ п/п	Наименование фактора	№ п/п	Наименование фактора
II	1	Количество клеевой композиции и заполнителя		
	2	Прочность, модуль упругости, усадка клеевой композиции		
	3	Прочность, модуль упругости, сжимаемость заполнителя		
III	1	Крупность зерен заполнителя	1	Продолжительность и интенсивность перемешивания
			2	Интенсивность уплотнения
			3	Продолжительность твердения и температура процесса
IV	1	Вид и количество добавок	1	Процедурный фактор введения добавки
	2	Шероховатость поверхности заполнителя		

Таблица 2.4

Перечни элементарных управляющих рецептурных факторов

Структурный уровень материала каркасной структуры			
Пропиточная композиция		Крупнопористый каркас	
№ п/п	Наименование фактора	№ п/п	Наименование фактора
1	Количество вяжущего вещества и дисперсных фаз, включая воздушные поры	1	Количество клеевой композиции и заполнителя
2	Прочность, модуль упругости, термическая усадка вяжущего	2	Прочность, модуль упругости, усадка клеевой композиции
3	Прочность, модуль упругости, сжимаемость наполнителя	3	Прочность, модуль упругости, сжимаемость заполнителя
4	Дисперсность наполнителя	4	Крупность зерен заполнителя
5	Вид и количество добавок	5	Вид и количество добавок
6	Химическая активность поверхности наполнителя	6	Шероховатость поверхности заполнителя
7	Шероховатость поверхности наполнителя		

2.6. МЕТОДИКИ УМЕНЬШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА АЛЬТЕРНАТИВ

2.6.1. ВЫБОР ВИДА ВЯЖУЩЕГО ВЕЩЕСТВА

В строительных композитах вяжущее вещество объединяет в единое целое компоненты материала (в данной работе вяжущее применяется для изготовления пропиточной композиции). Многолетняя практика использования вяжущих веществ, на основе которых изготавливаются разнообразные строительные материалы, и существующая информация о разносторонних научных исследованиях позволили сформулировать требования к качеству вяжущих, что нашло отражение в соответствующих нормативных документах.

К вяжущим веществам для композитов, эксплуатирующихся в агрессивных средах (радиационные воздействия, химически активные среды и др.), предъявляются дополнительные требования к эксплуатационным качествам [79]. В частности, для радиационно-защитных строительных материалов дополнительными свойствами являются следующие:

- 1) радиационно-защитные свойства, оцениваемые по коэффициентам ослабления ионизирующих излучений;
- 2) радиационная стойкость (коэффициент радиационной стойкости);
- 3) теплостойкость конструкции (коэффициент теплостойкости);
- 4) стойкость материала в жидких и газообразных флюидах, формируемых окружающей средой (коэффициент химической стойкости).

В представленном перечне выделены только некоторые эксплуатационные свойства, на которые при осуществлении выбора обращается особое внимание. Указанным требованиям соответствует большое количество традиционных и комбинированных вяжущих [81].

Как правило, выбор вяжущего вещества осуществляется из некоторой совокупности альтернатив, которые формируются после проведения системных исследований, включающих два основных этапа: *определение цели* и *генерирование альтернатив*. При этом необходимо учитывать, что принятие решения (выбор из альтернатив) может проводиться в условиях неопределенности, т. е. при отсутствии полной и достоверной информации об альтернативах. Кроме того, альтернатива формулируется как *многокритериальная задача*: качество компонента (вяжущего вещества) оценивается по большой совокупности свойств, которые часто противопоставлены друг другу (правило «створа» по И.А. Рыбьеву [81]). В этом случае процесс выбора осуществляется из альтернатив с противоречащими параметрами.

Наиболее разработанным является *критериальный подход*, который предполагает, что каждую альтернативу можно оценить численно, значением критерия. При этом критерий должен соответствовать требованиям *универсальности* и *полноты*. Универсальностью обладают *обобщенные параметры оптимизации* (суперкритерии) q_s , которые строят как функции от частных критериев q_i :

– аддитивные функции

$$q_s = \sum_{i=1}^p \frac{\alpha_i q_i}{S_i};$$

– мультипликативные функции

$$q_s = \prod_{i=1}^p \frac{\beta_i q_i}{S_i},$$

где S_i – коэффициент, обеспечивающий безразмерность критериального значения; α_i , β_i – коэффициенты, отражающие относительный вклад частных критериев в обобщенный критерий.

Процедура выбора в данном случае сводится к максимизации обобщенного критерия:

$$x^* = \arg \max q_s(q_1(x) \dots q_p(x)), \text{ при } x \in X,$$

где x^* – наилучшая альтернатива; X – множество альтернатив.

Формирование обобщенного критерия q_s для выбора вяжущего вещества, пригодного для изготовления радиационно-защитных серых бетонов каркасной структуры, проводится по трем основным группам свойств:

- 1) технологические q_t ;
- 2) эксплуатационные q_e ;
- 3) технико-экономические показатели q_{ek} .

Целесообразно представить критерий q_s как аддитивную функцию

$$q_s = \alpha_t q_t + \alpha_e q_e + \alpha_{ek} q_{ek},$$

где $\alpha_t + \alpha_e + \alpha_{ek} = 1$; α_i – коэффициенты весомости.

Группы технологических, эксплуатационных и технико-экономических свойств представлены частными свойствами, которые сгруппированы в соответствующие критерии q_i посредством мультипликативных функций (см. табл. 2.5).

Группы свойств и их количественная оценка

№ п/п	Наименование параметра	Расчетная формула	Пояснения
Технологический показатель q_t			
1	Коэффициент вязкости	$k_\eta = \frac{\eta_0}{\eta}$	η_0 , η – соответственно, вязкости эталонного (воды) и предлагаемого вяжущего
2	Коэффициент смачиваемости	$k_\theta = \frac{1}{2} + \frac{\cos(\theta)}{2\cos(\theta_0)}$	θ_0 , θ – соответственно, краевой угол смачивания эталонного и предлагаемого вяжущего (принимается равным $\theta_0 = 0^\circ$)
Эксплуатационный показатель q_e			
3	Коэффициент прочности	$k_R = \frac{R}{R_0}$	R_0 , R – соответственно, прочность эталонного (проектная прочность) и предлагаемого вяжущего
4	Коэффициент ослабления	$k_\mu = \frac{\mu}{\mu_0}$	μ_0 , μ – соответственно, коэффициент ослабления ионизирующего излучения эталонного (свинца) и предлагаемого вяжущего
5	Коэффициент радиационной стойкости	$k_Y = \frac{k_{st}}{k_{st}^*}$	k_{st}^* , k_{st} – соответственно, коэффициент стойкости эталонного (k_{st}^* принимается равным 1,0) и предлагаемого вяжущего
6	Коэффициент теплопроводности	$k_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_0}$	λ_0 , λ – соответственно, коэффициент теплопроводности эталонного (алюминий) и предлагаемого вяжущего
7	Коэффициент теплостойкости	$k_T = \frac{k_{st,T}}{k_{st,T}^*}$	$k_{st,T}^*$, $k_{st,T}$ – соответственно, коэффициент теплостойкости эталонного ($k_{st,T}^*$ принимается равным 1,0) и предлагаемого вяжущего
Технико-экономический показатель q_{ek}			
8	Коэффициент энергозатратности технологии	$k_e = \frac{\sum_i^n T_{i,0} t_{i,0}}{\sum_j^m T_j t_j}$	$T_{i,0}$, $t_{i,0}$ – соответственно, температура и продолжительность стадии технологического процесса производства эталонного вяжущего; T_j , t_j – соответственно, температура и продолжительность стадии технологического процесса производства предлагаемого вяжущего

В качестве эталонного вяжущего принимается вещество, обладающее предпочтительными свойствами. Выбранные параметры подобраны таким образом, что значение каждого коэффициента соответствует условию $k_i \leq 1$. Отсюда значения каждого показателя и обобщенного критерия качества (с учетом равенства $\alpha_t + \alpha_e + \alpha_{ek} = 1$) также отвечают условиям $q_i \leq 1$. Максимальное значение обобщенного критерия равно $q_s = 1$. Оптимальному виду вяжущего вещества соответствует

$$q_s = \max .$$

Некоторые значения свойств могут превышать показатели идеального вяжущего. В этом случае принимается $k_i = 1$.

Значения α_i неизвестны, что вносит очевидную неопределенность в принятие решения. Для преодоления указанной неопределенности строится табл. 2.6, в которой исходы (столбцы) выражают различные предпочтения в принятии решения (технологичность, эксплуатационные свойства материала, экономическая эффективность и др.).

Таблица 2.6

Матрица принятия решения при наличии неопределенности

Альтернативы	Исходы		
	y_1	y_2	y_j
x_1	q_{11}	q_{12}	q_{1j}
x_2	q_{21}	q_{22}	q_{2j}
x_3	q_{31}	q_{32}	q_{3j}
x_i	q_{i1}	q_{i2}	q_{ij}

Приняты следующие параметры:

- 1) технологичность смеси y_t ($\alpha_t = 0,57$; $\alpha_e = 0,29$; $\alpha_{ek} = 0,14$);
- 2) эксплуатационные свойства материала y_e ($\alpha_t = 0,29$; $\alpha_e = 0,57$; $\alpha_{ek} = 0,14$).

Оптимальному виду вяжущего вещества также соответствует

$$q_{ij} = \max .$$

Результаты вычисления значений обобщенного критерия для выбора вяжущего для изготовления радиационно-защитного каркасного бетона представлены в табл. 2.7.

Результаты вычисления значений обобщенного критерия

Альтернативы	Исход	
	y_t	y_e
Минеральные вяжущие		
Портландцемент М 400	0,141	0,142
Строительный гипс	0,141	0,141
Органические вяжущие		
Эпоксидная смола	0,132	0,132
Сера	0,145	0,106
Битум	0,060	0,059

Проведенный выше анализ показывает, что для изготовления каркасных строительных материалов пропиточная композиция должна обладать высокой подвижностью. Отсюда очевиден выбор исхода, а именно: технологичность смеси y_t . Из табл. 2.7 следует, что высокими технологическими свойствами обладает расплав серы. При этом введение дисперсных фаз позволяет значительно повысить эксплуатационные свойства серных композиционных материалов [82], что создает очевидные предпосылки для повышения значения другого исхода y_e . Кроме того, в [82] показаны положительные свойства серного вяжущего и доказана целесообразность его применения для изготовления радиационно-защитных материалов.

2.6.2. ВЫБОР ВИДА НАПОЛНИТЕЛЯ

Согласно теории композиционных материалов, на свойства дисперсно-упрочненных композитов значительное влияние оказывают вид, дисперсность и количество наполнителя. Причем зависимость структурно-чувствительных свойств композита от указанных факторов имеет экстремальный характер. Для получения композитов, стойких в особо агрессивных средах, необходимо учитывать не только рецептурно-технологические факторы, но и устойчивость компонентов материала в агрессивной среде. При этом высокой стойкостью должны обладать не только наполнитель и вяжущее, но и соединения, которые могут образоваться при взаимодействии компонентов на границе раздела фаз. Особенно это актуально при изготовлении композиционных материалов на основе серы, которая, как известно, при нагревании вступает в химическое взаимодействие со многими веществами.

При выборе наполнителя для изготовления композиционных материалов, работающих в условиях воздействия радиации, необходи-

мо учитывать их функциональную принадлежность [79]: для радиационно-защитных материалов используют наполнители, обеспечивающие эффективное поглощение ионизирующего излучения, а для радиационно-стойких композитов – наполнители, позволяющие регулировать процессы структурообразования и свойства материала. При этом такие наполнители поглощают незначительное количество энергии ионизирующих излучений, что сопровождается небольшими структурными преобразованиями и, следовательно, обеспечивает высокую радиационную стойкость наполнителя и композита. Поэтому выбор вида наполнителя для композиционного материала, подвергающегося воздействиям радиации, базируется на подборе его химического состава, обеспечивающего эффективное поглощение, т. е. относительную «прозрачность» наполнителя к ионизирующему излучению. От этого зависит масса конструкции радиационной защиты [82]:

$$\delta m_c = \left[M_e \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_n \right]^{-1} \cdot \ln \left(\frac{B_e}{B_n} \right) + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_n^{-1} \cdot \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_n - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_e \right],$$

где δm_c – относительное изменение массы конструкции защиты;

M_e – масса конструкции защиты из эталонного материала; $\frac{\mu}{\rho}$ – мас-

совый коэффициент ослабления излучения; B – фактор накопления; индексы e, n – обозначения для базового и нового радиационно-защитного материала конструкции, соответственно.

При $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_e < \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_n$ масса конструкции защиты уменьшается.

Повышение эффективности материала сопровождается, как правило, увеличением затрат на его изготовление. Целесообразность увеличения себестоимости материала оценивают по показателю q_{ef} , равному [82]:

$$q_{ef} = \delta C \cdot \delta \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{-1},$$

где $\delta C, \delta \left(\frac{\mu}{\rho} \right)$ – относительное изменение себестоимости и массового коэффициента ослабления, соответственно.

Применение материала эффективно при выполнении условия

$$q_{ef} \leq 1.$$

В некоторых случаях снижение радиационного воздействия до безопасного уровня требуется осуществить при ограниченных геометрических размерах конструкции [82]. В этом случае эффективность композита оценивают по коэффициенту k_G , равному:

$$k_G = h_n h_e^{-1},$$

где h_n , h_e – толщина защитного слоя, изготовленного, соответственно, из нового и базового материалов. Применение материала эффективно при условии $k_G \leq 1$. Значения q_{ef} и k_G для композитов, изготовленных на различных наполнителях, приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Значения q_{ef} и k_G для композитов, изготовленных на различных наполнителях

Наполнитель	Состав С:Н:З (объемн. доля, %)	ρ , кг/м ³	Стоимость, руб./м ³	μ , см ⁻¹	q_{ef}	k_G
Барит	50:50	3060	7790,3	0,187	0,88	1,18
	20:30:50	3828	13414,4	0,232	1,23	0,92
	20:30:50*	7328	299479,4	0,500	12,76	0,43
Ферроборовый шлак	50:50	2290	901,6	0,140	0,14	1,52
	20:30:50	2596	1234,2	0,155	0,17	1,37
	20:30:50*	6866	295346,2	0,471	13,36	0,45
Оксид свинца	50:50	5655	325384,8	0,389	17,82	0,55
	20:30:50*	8885	490036,2	0,621	16,81	0,34
Сажа	50:50	1890	15513,6	0,120	2,75	1,77
	20:30:50*	6626	304113,4	0,460	14,08	0,46
Кварцевый песок	50:50	2190	327,4	0,139	0,05	1,53
	20:30:50	2436	315,5	0,155	0,04	1,37
	20:30:50*	6806	295001,7	0,471	13,34	0,45
Ангидрит	50:50	2365	2014,4	0,154	0,28	1,38
	20:30:50	2716	3014,7	0,178	0,36	1,19
	20:30:50*	6911	296013,9	0,480	13,14	0,44

Примечание: С – сера; Н – наполнитель; З – заполнитель (* – свинцовая дробь); ρ – средняя плотность; μ – линейный коэффициент ослабления для энергии γ -квантов 1 МэВ.

Как следует из табл. 2.8, применение представленных наполнителей для изготовления пропиточных композиций радиационно-защитных серых бетонов каркасной структуры (объемная доля свинцового заполнителя – 50 %) эффективно по k_G .

2.6.3. ВЫБОР ВИДА ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Многие свойства бетона зависят от пустотности смеси заполнителей. При исследовании плотности упаковки частиц заполнителя используют различные теоретические модели: модель «фиктивного грунта», теорию графов, перколяционную модель, модель П.И. Боженова и др. [69; 74].

Оптимальное количество фракций заполнителя, определяемое этими моделями, различно. Так, в моделях «фиктивного грунта» и П.И. Боженова оно зависит от минимальной толщины бетонируемой конструкции или от расстояния «в свету» между стержнями арматурного каркаса, при использовании теории графов оптимальное количество фракций равно девяти, а в перколяционной модели – двум фракциям.

В [82] разработана статистическая модель зерновой смеси. В соответствии с этой моделью число способов возможных размещений N частиц, при которых плотность упаковки частиц будет изменяться, равно:

$$N_k = \frac{N!}{n_1! \times n_2! \times n_3! \times \dots \times n_m!}.$$

Из всех возможных способов размещения N частиц только один соответствует принятой расчетной схеме расположения частиц в заполняемом объеме. Поэтому подбирают такой гранулометрический состав заполнителей, для которого значение N_k будет минимальным. Оценку эффективности зернового состава проводят по показателю

$$k_{ef} = \left[1 - \frac{\ln(N_k)}{N} \right].$$

С увеличением количества применяемых фракций заполнителя коэффициент эффективности уменьшается, а с ростом соотношения диаметров смежных фракций заполнителя возрастает. Показано [82], что оптимальной является зерновая смесь, состоящая из двух фракций заполнителя с соотношением диаметров зерен $k \geq 8$.

Кроме очевидной технической целесообразности увеличения количества фракций в зерновой смеси заполнителей важно рассмот-

реть также экономический аспект, который учитывает не только изменение себестоимости материала, но и затраты на получение однородной смеси:

$$k_{fr} = v_{cf} k_{ef} C_{rel}^{-1},$$

здесь v_{cf} – объемная доля заполнителя; C_{rel} – относительная себестоимость материала: $C_{rel} = v_{cf} \left(\frac{C_{cf}}{C_b} \right) + 1$, где C_{cf} – стоимость заполнителя; C_b – стоимость связующего.

При увеличении показателя k_{fr} целесообразно введение дополнительного количества фракций заполнителя.

Расчеты показывают, что только при относительной стоимости заполнителя $C_{cf} C_b^{-1} \leq 0,1$ введение дополнительного количества фракций является эффективным. При $C_{cf} C_b^{-1} > 0,2$ увеличение количества фракций заполнителя обосновывается только необходимостью достижения заданных качественных показателей бетона.

Для строительных материалов каркасной структуры на основе многофазных пропиточных композиций стоимость крупного заполнителя, из которого предполагается изготовление крупнопористого каркаса, составляет 50...65 руб./кг (согласно уровню цен на конец 2011 г.). Стоимость вяжущего – серы – составляет, соответственно, 6...7 руб./кг. Поэтому соотношение $C_{cf} C_b^{-1}$ достаточно велико. Как следствие, для изготовления строительных материалов каркасной структуры на основе многофазных пропиточных композиций целесообразно использовать одну фракцию (или частицы одного диаметра) крупного заполнителя.

Важной задачей в технологии каркасных бетонов является рациональный выбор геометрического размера и формы зерна заполнителя при заданном типоразмере изделия. При этом необходимо обеспечить высокую степень наполнения и приемлемую пропиточную способность каркаса.

Рассмотрим два варианта. В первом варианте зерна заполнителя неправильной формы вписываются в сферу диаметром D (рис. 2.14, 2.15). При этом выполняются условия:

$$l_i \leq D, \quad i = 1...3; \quad V_{cf} \leq \frac{\pi}{6} D^3, \quad (2.2)$$

где l_i – протяженность зерна заполнителя в i -м направлении; V_{cf} – объем зерна заполнителя.

Как следствие

$$v_{sph} > v_{irr}, \quad (2.3)$$

где v_{sph} , v_{irr} – объемная доля, соответственно, сферических частиц и зерен неправильной формы.

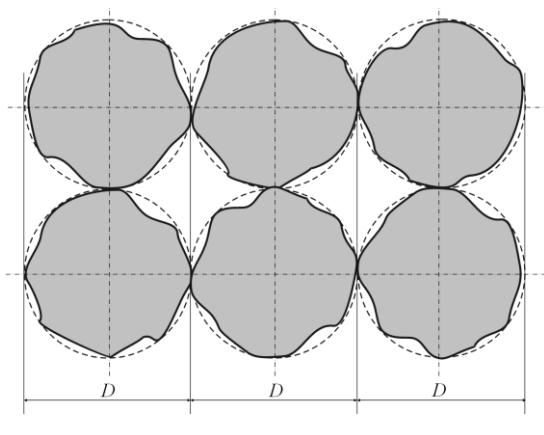


Рис. 2.14. Схематическое изображение укладки зерен неправильной формы при кубической упаковке

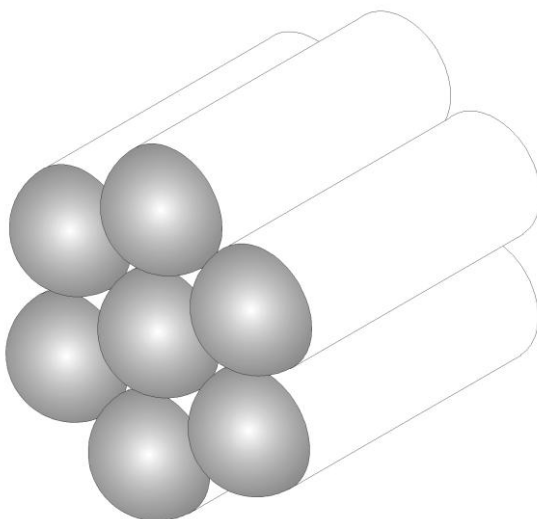


Рис. 2.15. Схематическое изображение укладки зерен неправильной формы при гексагональной упаковке

По второму варианту (рис. 2.15) примем условия:

$$l_i \geq D, \quad i = 1 \dots 3; \quad V_{cf} = \frac{\pi}{6} D^3. \quad (2.4)$$

В этом варианте координационное число не изменяется, следовательно

$$v_{sph} = v_{irr}. \quad (2.5)$$

Однако нарушение анизотропного расположения зерен заполнителя приведет к значительному снижению плотности упаковки частиц и качества изделия.

Таким образом, для изготовления каркасов целесообразно использовать *заполнитель сферической формы*. Диаметр зерна заполнителя определяется следующим образом. При заданных размерах изделия высоконаполненный каркас формируется с уменьшением диаметра заполнителя, т. е. выполняется условие:

$$\frac{d_{cf}}{L} \rightarrow \min, \quad (2.6)$$

где d_{cf} – диаметр зерна заполнителя; L – минимальный размер изделия.

Поступление пропиточной композиции в каналы каркаса можно отождествить с фильтрацией вязкой жидкости в пористой среде. По Пуазейлю способность пористой среды пропускать жидкость зависит от ее вязкости и диаметра пор, размер которых пропорционален диаметру заполнителя; при увеличении последнего фильтрующая способность каркаса возрастает. В этом случае верно условие

$$\frac{d_{cf}}{L} \rightarrow \max. \quad (2.7)$$

Вязкость пропиточной композиции зависит от рецептурных факторов, что устанавливает ограничение по диаметру капилляра:

$$d_k \geq \sqrt{N_f (d_f + h_s)^2 \eta^{-1}}, \quad (2.8)$$

где d_k – диаметр капилляра; N_f – количество частиц наполнителя диаметром d_f ; h_s – толщина прослойки вяжущего между частицами наполнителя; η – максимальная плотность упаковки монодисперсных частиц.

Отсюда очевидно, что задача определения диаметра зерна заполнителя является типичной оптимизационной задачей, имеющей два ограничения, устанавливаемых размерами изделия и рецептурой пропиточной композиции.

Определение оптимального диаметра заполнителя целесообразно выполнять методом Монте-Карло. Типичные зависимости объемного содержания от диаметра зерен заполнителя представлены на рис. 2.16.

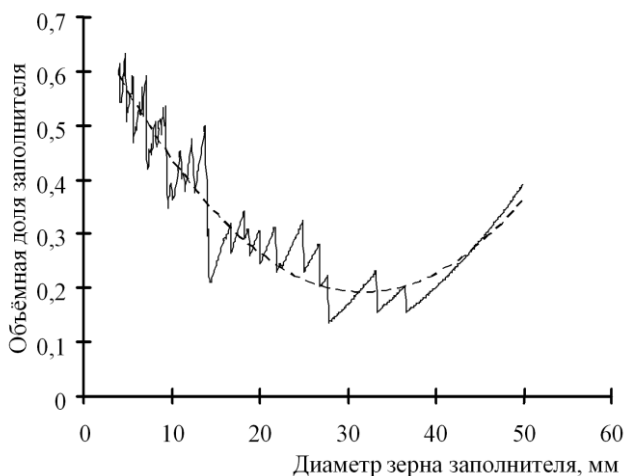


Рис. 2.16. Зависимость объемной степени наполнения от диаметра заполнителя

Для оценки влияния d_{cf} на амплитуду колебания $v_{cf} = f(d_{cf})$ расчетные данные можно аппроксимировать полиномом второй степени:

$$v_{cf} = ad_{cf}^2 + bd_{cf} + c,$$

где a , b , c — эмпирические коэффициенты.

Стандартное отклонение σ и коэффициент вариации v косвенно характеризуют устойчивость технологии получения высоконаполненных каркасов к случайному изменению рецептурных факторов; наименьшие значения σ и v соответствуют технологии со стабильным качеством продукции.

Из рис. 2.16 видно, что $v_{cf} = f(d_{cf})$ имеет нисходящий аperiодический характер, что можно объяснить дискретным изменением количества зерен заполнителя в каркасе (рис. 2.17). Высоконаполненные каркасы образуются при незначительном варьировании диаметра зерен заполнителя (см рис. 2.17; горизонтальные площадки на кривых): для всех типоразмеров изделий при кубической укладке зерен $d_{opt} = 1,47 \dots 2,17$ мм, а при гексагональной — $4,04 \dots 5,74$ мм.

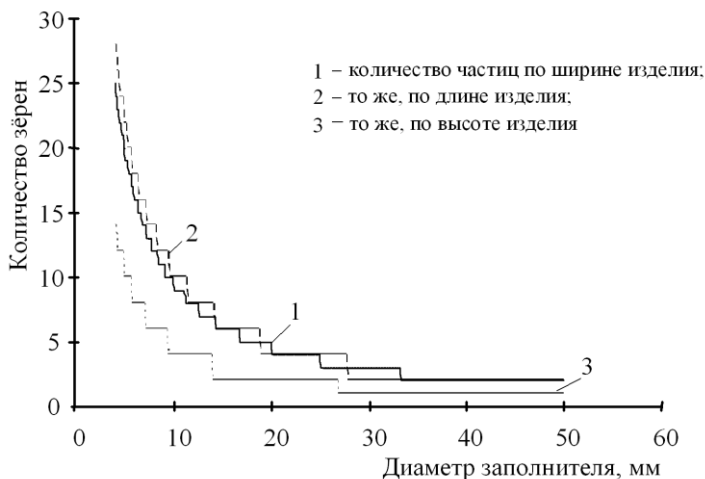


Рис. 2.17. Зависимость количества частиц от диаметра заполнителя

Отклонение диаметра заполнителя от оптимального размера приводит к резкому снижению степени наполнения каркаса. Соосное расположение горизонтальных площадок на кривых $N_i = f(d_{cf})$ (рис. 2.17) соответствует максимумам $v_{cf} = f(d_{cf})$ (рис. 2.16).

В целом, приведенные результаты свидетельствуют, что для изготовления эффективных строительных материалов вариатропно-каркасной структуры предпочтительно использовать заполнитель сферической формы.

2.7. ПРЕОДОЛЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ЦЕЛЕЙ ПРИ МНОГОКРИТЕРИАЛЬНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

Сталкиваясь с многокритериальными задачами, естественно попытаться найти способы сведения их к задачам с одним критерием, поскольку для однокритериальных задач существуют хорошо разработанные методы решения. Эти способы носят неформальный характер, ибо они не могут быть получены как результат решения какой-либо математической задачи.

Иерархическая структура критериев качества композиционных материалов приводит к необходимости решения задачи многокрите-

риальной оптимизации. Назначение цели – *выбор целевой функции* – почти всегда является неформальной операцией, отражающей компромисс между, зачастую, противоречивыми требованиями.

Наибольшая трудность синтеза композиционных материалов связана со сложной иерархической структурой их критериев качества [83], которая приводит к необходимости решения задачи многокритериальной оптимизации для управления характеристиками материала как сложной системы. Академиком И.В. Прангишвили (институт проблем управления РАН) отмечается [84]: «Важный недостаток современного управления сложными системами заключается в отсутствии системного (целостного) подхода [85]. Для понимания системного подхода как единого целостного подхода к системе нужно помнить, что отдельные части (подсистемы) системы настолько сильно взаимосвязаны между собой множеством прямых и обратных связей, что изменение одной из них может повлечь за собой значительные изменения в других ее частях. Поэтому часто не работает метод декомпозиции системы на ее отдельные части и исследования их как более простых, а далее синтеза системы из ее отдельных более простых частей. На самом деле, надо оценивать и анализировать как целостную или единую, и нельзя осуществить анализ и оценку системы после ее декомпозиции на более простые части».

Исследование операций является одним из основных источников системного анализа. При этом под операцией понимается любое целенаправленное действие. Можно выделить три главных направления в исследовании операций. При этом только одно из них связано с традиционным применением математики. Указанным направлениям соответствуют три этапа исследования:

1) *построение модели* (формализация изучаемого процесса или явления);

2) *описание операции* – постановка задачи (формулируется цель операции, осуществляется ее формализация; проводится анализ неопределенностей, ограничений и формулируется оптимизационная задача);

3) *решение полученной оптимизационной задачи*.

Трудности неформального анализа, подчас, являются определяющими. В конечном счете именно формирование гипотез и характер описания процесса могут стать решающими факторами эффективности анализа.

В исследовании операций различаются три этапа неопределенностей: неопределенность целей, неопределенность знаний об окружающей обстановке (неопределенность природы) и неопределенность действий (например, реального противника или партнера).

В результате исследования операции выбирается способ достижения цели – стратегия. Назначение цели (критерия), выбор целевой функции (формализация цели) всегда или почти всегда – большая проблема.

Цели часто оказываются противоречащими друг другу. Заметим, что этот факт нашел свое выражение в распространенной фразе: добиться максимума производства с минимумом затрат. Она строго научного смысла не имеет, ибо минимум затрат – нуль, а с нулевыми затратами произвести какую-либо полезную работу нельзя. Но, несмотря на кажущуюся бессмысленность, эта фраза правильно отражает тенденции, интересы оперирующей стороны. Рассмотренная ситуация типична: она показывает, что, даже зная цели оперирующей стороны, исследователь операции еще не может приступить к решению оптимизационной задачи [86]. Формализация – это не менее важная, а часто и более трудная часть проблемы.

Для того чтобы свести задачу исследования операции к стандартной задаче оптимизации, необходимо сформулировать и дополнительные гипотезы, не вытекающие из постановки задачи.

Не менее важен вопрос: как сформулировать единую цель, если критериев много:

$$q_1(\mathbf{x}) \rightarrow \max, \quad q_2(\mathbf{x}) \rightarrow \max, \quad \dots, \quad q_m(\mathbf{x}) \rightarrow \max,$$

а ресурс для их достижения находится только в «одних руках»? Математика не может дать однозначного ответа на этот вопрос, но может помочь принять решение и сделать правильный выбор. Преодоление проблемы неопределенности целей – типично для любого крупного технического и народнохозяйственного проекта. Добиться оптимизации всех критериев одновременно невозможно в принципе. Реально возможно достичь только некоторого компромисса (сочетания требуемых качеств). В этом и заключается основная проблема многокритериальности (неопределенности целей).

Приведем ряд замечаний, непосредственно связанных с проблемой многокритериальной оптимизации.

1) Часто при оптимизации материала исходят из соображений получения максимальной прочности (соответственно, плотности) материала. При этом полагают, что задача уже свелась к однокритериальной. На самом деле этого не будет, стоит хотя бы добавить в

число частных критериев стоимость материала. Без расстановки приоритетов задача не сводится к однокритериальной.

2) Формулировка оптимизационной задачи в значительной степени определяется современной парадигмой о формировании структуры и свойств композиционных материалов, а также выбором класса моделей.

3) Имеет место проблема выбора класса моделей при формулировке оптимизационной задачи. Модель должна иметь необходимую физическую интерпретацию для воздействия на параметры в нужном направлении.

4) Критерии качества материала должны иметь количественную оценку. Так, твердость материала может определяться различными способами, например, по Бринеллю. А могут использоваться и методы косвенных измерений. Предпочтение, естественно, отдается методу, требующему простых измерений, легкой интерпретации результатов и их формализации.

Количественные показатели критериев качества в рамках выбранного класса модели (параметры $q_j(\mathbf{x})$) определяются на основе экспериментальных данных и всегда лишь приближенно. При формализации оптимизационной задачи предполагается, что известны точные виды функций $q_j(\mathbf{x})$. Естественен вопрос: как будут отличаться решения оптимизационных задач при точном и неточном задании $q_j(\mathbf{x})$? Если некоторый критерий качества $q_j(\mathbf{x})$ носит ярко выраженный экстремальный характер, то при незначительных изменениях факторов $x_1, x_2, \dots, x_n$ происходит значительное изменение $q_j(\mathbf{x})$. Ошибка в формализации $q_j(\mathbf{x})$ может привести к получению значительной ошибки при определении оптимального решения.

Обратимся к способам преодоления неопределенности целей в строительном материаловедении [86; 83].

Предположим, что иерархической структуре критериев качества соответствует целевая вектор-функция $\mathbf{q}(\mathbf{x}) = (q_1(\mathbf{x}), q_2(\mathbf{x}), \dots, q_m(\mathbf{x}))$ многомерной переменной $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$. Здесь $x_i, i = \overline{1, n}$ – управляемые факторы; $q_j, j = \overline{1, m}$ – частные критерии качества.

Простейший способ преодоления неопределенностей целей состоит в следующем. Пусть частные критерии качества упорядочены с учетом их приоритетов. Для решения задачи с указанными приоритетами должны быть заданы допустимые пределы изменения x_i и соответствующие им значения q_j :

$$q'_j \leq q_j \leq q''_j; j = \overline{1, m},$$

где $q'_j, q''_j, j = \overline{1, m}$ – некоторые постоянные числа, определяемые допустимыми пределами изменения формализованных физико-механических и эксплуатационных характеристик материала.

В случае выделенного единственного (основного) критерия качества оптимизация структуры и свойств материала в общем сведется к решению задачи нелинейного программирования: найти значение многомерной переменной $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, $x_i \geq 0, i = \overline{1, n}$, доставляющей экстремум целевой функции $q_1(\mathbf{x})$ при условиях

$$-q_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq q'_j;$$

$$q_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq q''_j;$$

$$j = \overline{1, m}$$

(однокритериальная задача $q_1(\mathbf{x}) \rightarrow \max$ при указанных ограничениях).

В случае линейности функций $q_j(\mathbf{x}), j = \overline{1, m}$ искомое решение определится как решение задачи линейного программирования.

Такая схема сведения многокритериальной задачи к однокритериальной представляется наиболее простой. Однако назначение допустимых границ частных критериев качества не является тривиальным. Это фактически связано с определением весовых констант, ранжированием и упорядочением частных критериев, во многом определяющих решение задачи оптимизации.

Пусть $\mathbf{q}(\mathbf{x}) = (q_1(x), q_2(x))$; x – единственный управляемый фактор (рис. 2.18). Решением оптимизационной задачи $q_1(x) \rightarrow \max$ при ограничении $q_2(x) \geq (q_2^*)_1$ будет $x = a_1, (q_{1m})_1 = q_1(a_1)$; а при ограничении $q_2(x) \geq (q_2^*)_2$ будем иметь $x = a_2, (q_{1m})_2 = q_1(a_2)$. Решения же при ограничениях $q_1(x) \geq q_1^*; q_2(x) \geq (q_2^*)_2$ нет, так как интервалы $[a_3, b_3]$ и $[a_2, b_2]$ не перекрываются.

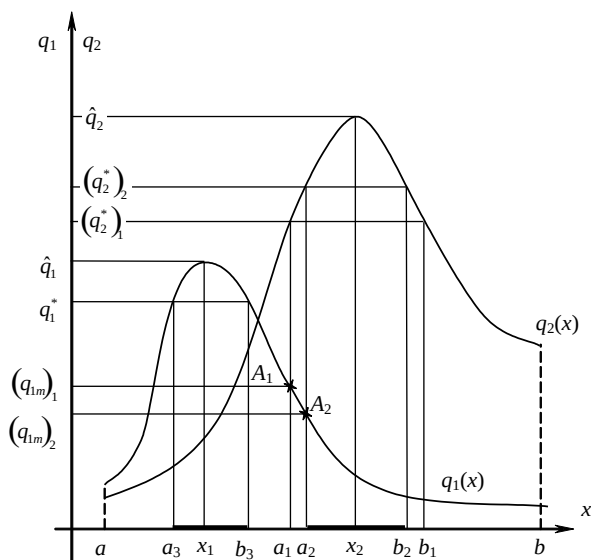


Рис. 2.18. Двухкритериальная задача при одном управляемом факторе

Рассмотрим случай векторной переменной $\mathbf{x}$ в приложении к разработке композиционных материалов вариатропно-каркасной структуры специального назначения*. Для указанных материалов методами математического планирования эксперимента были получены следующие зависимости пористости q_1 , % и прочности на сжатие q_2 , МПа от объемных долей $x_1 \in [0,5;0,6]$, $x_2 \in [0,35;0,4]$ заполнителя и наполнителя:

$$q_1(x_1, x_2) = 196,9 - 1217x_1 + 623,6x_2 - 1064x_1x_2 + 1532x_1^2,$$

$$q_2(x_1, x_2) = -305,3 + 1188x_1 + 57,20x_2 - 1148x_1^2.$$

Графики функций q_1 и q_2 и их линии равного уровня приводятся на рис.2.19...2.20.

Минимальное значение пористости достигается в точке $M_1(0,519;0,35)$, для которой $q_1(0,519;0,35) = 2,735$ %. Максимум прочности соответствует точке $M_2(0,518;0,4)$, для которой $q_2(0,518;0,4) = 25,14$ МПа.

* Программное обеспечение, использованное при вычислениях в разд. 2.7, доступно по URL: <http://dev.sleepgate.ru/misc/multicrit>

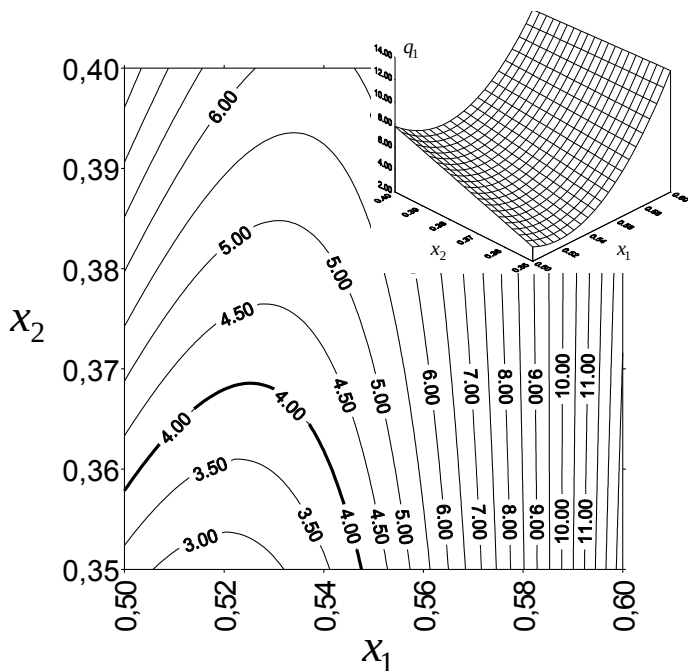


Рис. 2.19. Линии равного уровня для пористости $q_1 = P_6, \%$

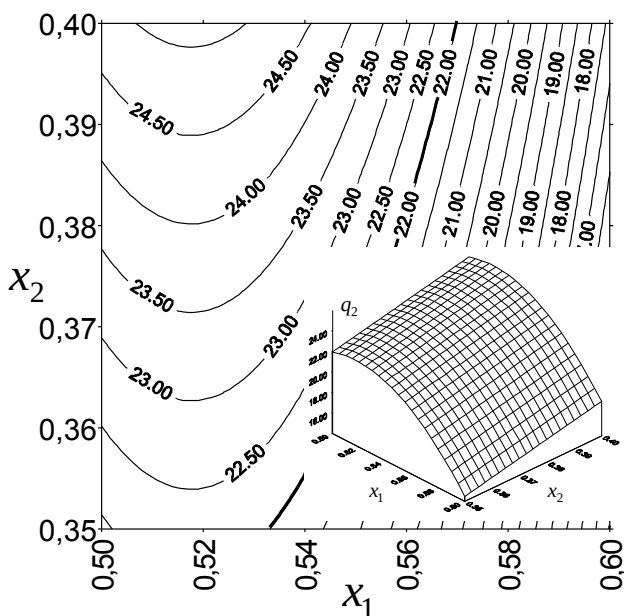


Рис. 2.20. Линии равного уровня для прочности при сжатии $q_2 = R_6, \text{МПа}$

При синтезе материала будем исходить из условий $q_1 \leq 4\%$; $q_2 \geq 22 \text{ МПа}$ (рис. 2.21, область D_a).

Скаляризация *введением метрики в пространстве целевых функций* осуществляется следующим образом. Пусть в результате решения однокритериальной задачи

$$q_j(\mathbf{x}) \rightarrow \max, \quad j = \overline{1, m}$$

в каждой j -й задаче определен вектор $\mathbf{x} = \mathbf{x}_j$, доставляющий максимальное значение критерию $q_j(\mathbf{x})$:

$$q_j(\mathbf{x}_j) = \hat{q}_j.$$

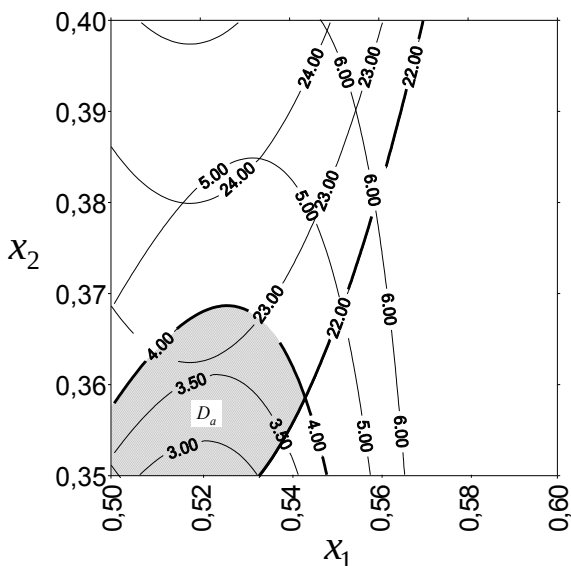


Рис. 2.21. Область поиска

Совокупность скалярных величин $\hat{q}_j$ в пространстве критериев определяет точку «абсолютного максимума» $(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_m)$. При различных $\mathbf{x}_j, j = \overline{1, m}$ не существует выбора, позволяющего достичь этой точки; $(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_m)$ является недостижимой в пространстве критериев.

Рассмотрим скалярную функцию векторного аргумента

$$h(\mathbf{x}) = \sqrt{\sum_{jk} r_{jk} (q_j(\mathbf{x}) - \hat{q}_j)(q_k(\mathbf{x}) - \hat{q}_k)}, \quad (2.9)$$

где $\mathbf{R} = \|r_{ij}\|$ – положительно определенная матрица.

При $\mathbf{R} = \mathbf{E}$ имеем

$$h(\mathbf{x}) = \sqrt{\sum_j (q_j(\mathbf{x}) - \hat{q}_j)^2}$$

– евклидово расстояние от точки $(q_1(\mathbf{x}), q_2(\mathbf{x}), \dots, q_m(\mathbf{x}))$ до точки $(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_m)$ в пространстве критериев.

Минимизация скалярного критерия качества $h(\mathbf{x})$ позволит определить предельные возможности достижения «абсолютного максимума».

Для предыдущего примера в рассматриваемой области изменения факторов (рис. 2.19...2.21) наименьшее значение q_1 достигается в точке $M_0(0,519; 0,35)$, $\hat{q}_1 = 2,73$; наибольшее значение q_2 достигается в точке $M_1(0,518; 0,4)$, $\hat{q}_2 = 25,1$. Решение задачи $q_1(x_1, x_2) \rightarrow \min$, $q_2(x_1, x_2) \rightarrow \max$ при $R = E$ сводится к определению в области $0,5 \leq x_1 \leq 0,6$; $0,35 \leq x_2 \leq 0,4$ наименьшего значения

$$h_1(x_1, x_2) = \sqrt{(q_1(x_1, x_2) - 2,73)^2 + (q_2(x_1, x_2) - 25,1)^2}, \quad (2.10)$$

где

$$q_1(x_1, x_2) = 196,9 - 1217x_1 + 623,6x_2 - 1064 + 1532x_1^2,$$

$$q_2(x_1, x_2) = -305,3 + 1188x_1 + 57,2x_2 - 1148x_1^2$$

(задача нелинейного программирования $h(x_1, x_2) \rightarrow \min$ при ограничениях $0,5 \leq x_1 \leq 0,6$; $0,35 \leq x_2 \leq 0,4$).

Линии уровня (2.10) приводятся на рис. 2.22.

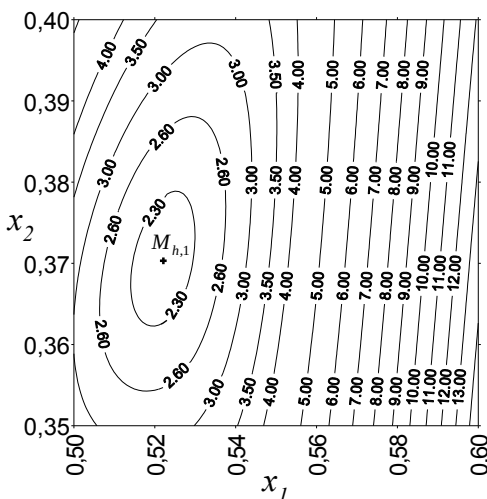


Рис. 2.22. Линии $h_1(x_1, x_2) = \text{const}$

В факторном пространстве минимум (2.10) соответствует точке $M_{h,1}(0,522;0,370)$. В пространстве критериев он соответствует точке $(q_1(0,522;0,370), q_2(0,522;0,370)) = (4,14;23,4)$, для которой $h_{1,\min} = h_1(0,522;0,370) = 2,194$.

Отметим, что ограничения $q_1 \leq 4\%$, $q_2 \geq 22$ МПа не входят в (2.10). Поэтому не следует ожидать, что эти ограничения всегда будут выполнены для точки минимума; действительно, в этой точке $q_1 = 4,14\% > 4\%$. Учет ограничений может быть выполнен явно (отбрасывание точек, не принадлежащих области D_a , рис. 2.21), введением штрафной функции (фактически равносильно предыдущему) или же изменением метрики в пространстве критериев качества.

Введение штрафной функции смещает точку (условного) минимума к положению $M_h(0,522;0,368)$ (для этой точки $q_1 = 4,0\%$; $q_2 = 23,3$ МПа; $h_{\min} = 2,201$).

Изменение метрики сводится к замене единичной матрицы в соотношении (2.9) на диагональную матрицу, элементы главной диагонали которой представляют собой весовые коэффициенты, выражающие предпочтения разработчика. На матрицу $\mathbf{R} = (r_{ij})$ естественно наложить условие $|\mathbf{R}| = 1$, положим:

$$\mathbf{R} = \begin{vmatrix} 6/5 & 0 \\ 0 & 5/6 \end{vmatrix}.$$

При этом (2.9) переходит в

$$h_2(x_1, x_2) = \sqrt{\frac{6}{5}(q_1(x_1, x_2) - 2,73)^2 + \frac{5}{6}(q_2(x_1, x_2) - 25,1)^2}. \quad (2.11)$$

Линии равного уровня. (2.11) показаны на рис. 2.23.

Минимум (2.11) достигается в точке $M_{h,2}(0,521;0,366)$, для которой

$$q_1 = 3,84\%, \quad q_2 = 23,2 \text{ МПа}, \quad h_{2,\min} = 2,14.$$

В пространстве входных переменных наибольшее из расстояний между точками $M_{h,1}$, $M_{h,2}$ и M_h не превышает $4,2 \cdot 10^{-3}$. В пространстве критериев качества это расстояние не превышает 0,36.

Построение глобальной целевой функции на основе контрольных показателей. При решении целого ряда задач возникает необходимость выбора параметров $x_1, x_2, \dots, x_n$ системы из условий максимизации функций $q_j(\mathbf{x})$ при ограничениях $q_j(\mathbf{x}) \geq q_j^*, j = \overline{1, m}$.

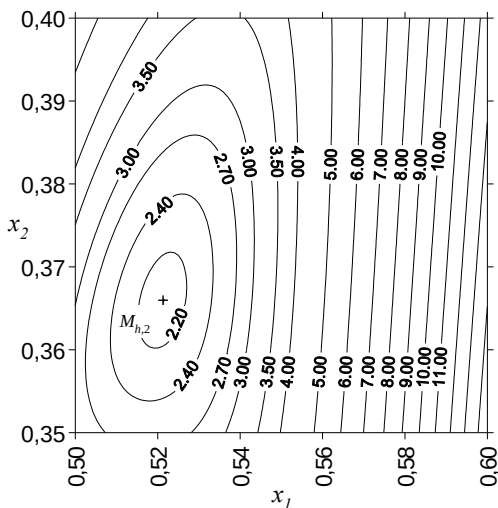


Рис. 2.23. Линии $h_2(x_1, x_2) = \text{const}$

Здесь целевую функцию удобно представить в виде

$$q(\mathbf{x}) = \min_j \left\{ \frac{q_j(\mathbf{x})}{q_j^*} \right\}$$

и искать вектор $\mathbf{X}$, обеспечивающий максимальное значение $q(\mathbf{x})$, т. е. определяется точка M_q , в которой обеспечивается

$$\max \left(\min_j \left\{ \frac{q_j(x_1, x_2)}{q_j^*} \right\} \right).$$

При таком значении вектора $\mathbf{X}$ величина $q(\mathbf{x})$ дает значение наихудшего из показателей $q_j(\mathbf{x})$, $j = \overline{1, m}$. Таким образом, условие $q(\mathbf{x}) \rightarrow \max$ означает выбор такой системы параметров $(x_1, x_2, \dots, x_n)$, которая максимизирует отношение j -го реально достигнутого значения критерия к его контрольному значению q_j^* . Во многих случаях задание q_j^* , $j = \overline{1, m}$ затруднительно. Тогда они могут определяться на основе экспертного опроса.

В условиях предыдущего примера

$$q_1(x_1, x_2) \leq 4 \%, \quad q_2(x_1, x_2) \geq 22 \text{ МПа};$$

эти значения можно принять в качестве контрольных.

С учетом того, что первый из показателей качества (пористость) минимизируется, в то время как второй (прочность) – максимизируется, будем иметь

$$q(x_1, x_2) = \min \left\{ \frac{4}{q_1(x_1, x_2)}, \frac{q_2(x_1, x_2)}{22} \right\}. \quad (2.12)$$

Линии равного уровня (2.12) показаны на рис. 2.24.

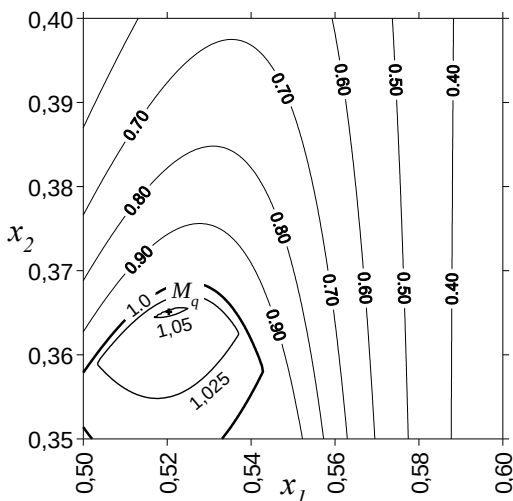


Рис. 2.24. Линии $q(x_1, x_2) = \text{const}$

Как видим, совпадение контрольных показателей со значениями, определяющими границы области поиска (рис. 2.21), приводит к точному соответствию границы и линии $q(x_1, x_2) = 1$. При этом ограничения $q_1 \leq 4\%$, $q_2 \geq 22$ МПа учитываются неявно.

Максимум (2.12) достигается в точке $M_q(0,521; 0,365)$, для которой

$$q_1(0,521; 0,365) = 3,8\%, \quad q_2(0,521; 0,365) = 23,1 \text{ МПа}, \\ q(0,521; 0,365) = 1,052.$$

Аддитивный глобальный критерий (линейная свертка). Такой критерий имеет вид

$$q(x_1, x_2) = \sum_{j=1}^m c_j q_j(x_1, x_2),$$

где c_j – некоторые положительные числа, тем или иным способом нормированные (например, $\sum_{j=1}^m c_j = 1$).

Величины c_j показывают, насколько изменяется целевая функция $q(x_1, x_2)$ при изменении на единицу критерия $q_j(x_1, x_2)$.

Коэффициенты c_j – результат экспертизы. Они отражают представление оперирующей стороны о содержании принимаемого компромисса. Содержание компромисса состоит в *ранжировании целей*. Вместе с назначением весовых коэффициентов это является той дополнительной гипотезой, которая позволяет свести задачу со многими критериями к задаче с единственным критерием $q(x_1, x_2)$.

К сожалению, указанный критерий обладает рядом недостатков:

- $q(x_1, x_2)$ существенно зависит от размерности частных критериев $q_j(x_1, x_2)$;

- целевая функция $q(x_1, x_2)$ во многом определяется заданием весовых констант ($c_j, j = \overline{1, m}$ либо задаются субъективно, либо их определение требует значительных экспериментальных статистических данных);

- часто вызывает затруднения физическая (или иная) интерпретация глобальной целевой функции $q(x_1, x_2)$ и весовых констант;

- большие сложности возникают при взаимозависимых частных критериях и пр.

Проиллюстрируем сказанное на предыдущем примере.

Если критерии q_1, q_2 оставить ненормированными и равнозначными ($c_1 = c_2 = 0,5$), то имели бы

$q(x_1, x_2) = 0,5(q_2 - q_1) = -251,1 + 1203x_1 - 283,2x_2 + 532x_1x_2 - 1340x_1^2$
(рис. 2.25; поиск минимума q_1 заменили поиском максимума $(-q_2)$).

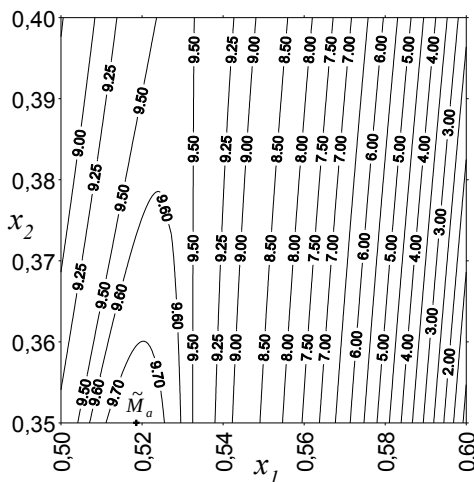


Рис. 2.25. Линии $q(x_1, x_2) = \text{const}$

Линии равного уровня $q(x_1, x_2) = \text{const}$ будут центральными кривыми второго порядка гиперболического типа:

$$\delta = a_{11}a_{22} - a_{12}^2 = -\left(\frac{532}{2}\right)^2 < 0;$$

координаты центра: $x_{10} = \frac{1}{\delta}(a_{12}a_{23} - a_{22}a_{13})$, $x_{20} = \frac{1}{\delta}(a_{13}a_{12} - a_{11}a_{23})$;
 $2a_{12} = 532$, $2a_{13} = 1203$, $a_{22} = 0$, $a_{11} = -1340$, $2a_{23} = -283,2$.

Без учета указанных недостатков формирования глобальной целевой функции $q(x_1, x_2)$ ее наибольшее значение в рассматриваемой области достигается в точке $\tilde{M}_a(0,518; 0,35)$, для которой

$$q_1(0,518; 0,35) = 2,74 \text{ \%}; \quad q_2(0,518; 0,35) = 22,3 \text{ МПа}.$$

От ряда недостатков можно избавиться при нормировке частных критериев. Примем

$$q(x_1, x_2) = c_1 \frac{q_1(x_1, x_2) - \bar{q}_1}{S_{q_1}} + c_2 \frac{q_2(x_1, x_2) - \bar{q}_2}{S_{q_2}},$$

где

$$\bar{q}_1 = \frac{1}{S} \iint_S q_1(x_1, x_2) dx_1 dx_2, \quad \bar{q}_2 = \frac{1}{S} \iint_S q_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2$$

– средние значения q_1, q_2 в рассматриваемой области;

$$S_{q_1} = \sqrt{\frac{1}{S} \iint_S (q_1 - \bar{q}_1)^2 dx_1 dx_2}, \quad S_{q_2} = \sqrt{\frac{1}{S} \iint_S (q_2 - \bar{q}_2)^2 dx_1 dx_2}$$

– средние отклонения q_1, q_2 от $\bar{q}_1, \bar{q}_2$; S – площадь области входных переменных.

Для данного примера: $\bar{q}_1 = 6,457$, $\bar{q}_2 = 21,54$, $S_{q_1} = 2,398$, $S_{q_2} = 2,455$.

Линии равного уровня для $c_1 = c_2 = 0,5$ приводятся на рис. 2.26; максимум целевой функции достигается в точке $M_a = \tilde{M}_a$, при этом $q(0,518; 0,35) = 0,925$.

Расположение точек M_1, M_2, M_h, M_q и M_a приводится на рис. 2.27.

В целом можно отметить, что адекватный выбор целевых функций обеспечивает близость точек «максимального качества» в пространстве входных переменных.

Проведенные исследования свидетельствуют, что наиболее предпочтительными критериями являются:

– критерий $h(\mathbf{q})$, значение которого определяется только вектором $\mathbf{q}$ частных критериев качества и не зависит явно от вектора $\mathbf{x}$ входных, управляемых, переменных;

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Математическое моделирование является эффективным методом анализа сложных систем, позволяющим исследовать процессы структурообразования материала при различных сочетаниях рецептурно-технологических факторов изготовления и условий эксплуатации. При теоретическом подходе адекватность получаемого результата в целом определяется развитием теории, современное состояние которой не позволяет полностью решить вопросы создания материалов с заданными свойствами. Как «третий метод» познания математическое моделирование сочетает достоинства теоретических и экспериментальных методов. Методология математического моделирования охватывает все сферы – от разработки и управления до анализа.

Использование математического моделирования в строительном материаловедении дает возможность принятия решений о выборе рациональных сочетаний управляющих воздействий на этапе разработки. Основой выбора являются заданные показатели экономической эффективности и ограничения на свойства материала.

Сущность математического моделирования состоит в замене *оригинала* – исходного объекта исследования – его идеализированным образом – *математической моделью* – и в последующем исследовании модели с помощью вычислительно-логических алгоритмов [87]. Модель выражает компромисс между сложностью оригинала и желаемой простотой описания.

Известно большое число классификаций математических моделей, в основу которых положены различные признаки. Классификацию можно выполнять:

- по способу получения модели (*теоретические, полуэмпирические и эмпирические*);
- по способу представления (*аналитические и имитационные*);
- по типу представляющих модель алгебраических или дифференциальных уравнений (*линейные, квазилинейные и нелинейные*);
- по характеру моделируемых свойств (*структурные и функциональные*);
- по принадлежности к уровню иерархии (*модели микроуровня, модели мезоуровня и модели макроуровня*);

– по типу взаимодействия со средой (*открытые* модели – интенсивный обмен со средой и *закрытые* модели – слабовыраженная связь);

– по причинной обусловленности (*детерминированные* – математическое описание оригинала не содержит элементов случайности – и *стохастические, вероятностные*, в т. ч. *регрессионные*);

– по отношению к времени (*динамические* и *стационарные*);

– по множеству значений переменных *параметров* модели (*непрерывные* и *дискретные*).

Описание системы представляет собой совокупность дифференциальных, алгебраических, логических и разностных уравнений, описывающих физические процессы в отдельных функциональных элементах. Большая часть моделей в строительном материаловедении относится к детерминированным, функциональным и полумпирическим.

Важным разделом математического моделирования являются *методы оптимизации*. Данные методы направлены на решение так называемых экстремальных задач, состоящих в отыскании экстремума (максимального или минимального значения) заранее определенной *целевой* функции – на установленном, исходя из требований прикладной задачи множестве значений ее аргументов, *множестве допустимых решений*. При использовании методов теории оптимизации для решения инженерных задач определяют количественный критерий, на основе которого можно произвести анализ вариантов с целью выявления наилучшего.

Как правило, в число предъявляемых к моделям требований включают:

1) *универсальность* (характеризует полноту отображения моделью изучаемых свойств оригинала);

2) *адекватность* (характеризует способность отражать нужные свойства оригинала с погрешностью не выше допустимой);

3) *точность* (выражает степень совпадения значений характеристик оригинала со значениями характеристик, полученных на модели);

4) *вычислительную эффективность* (определяется затратами ресурсов вычислительной техники и затратами времени оператора времени реализации, расчета и требованиями к оперативной памяти).

В рамках системного анализа установлены общие этапы математического моделирования. Итеративная «триединая» суть процесса

моделирования выражается схемой «модель – алгоритм – программа» [87] и состоит из нескольких *этапов моделирования*.

1) *Содержательная постановка задачи*: выработка общего подхода к исследуемой проблеме; определение подзадач; определение основной цели и путей ее достижения.

2) *Сбор информации об оригинале*: анализ или подбор гипотез, аналогий, теорий; учет эмпирической информации; определение входных и выходных переменных; принятие идеализирующих предположений.

3) *Формализация*: выбор условных обозначений; описание на этой основе связей между элементами в виде математических выражений.

4) *Выбор метода исследования модели*: метод решения для поставленной задачи выбирается с учетом знаний и предпочтений исследователя. Используются аналитические и имитационные методы. Для имитационной модели – последовательности вычислительно-логических алгоритмов – на этом этапе проводится реализация: разрабатывается аналитико-синтетический алгоритм, выполняются написание программного кода и отладка полученной программы.

5) *Анализ полученных результатов в терминах и определениях прикладной области*: проводится оценка адекватности моделирования; сопоставляются известные, предполагаемые и полученные решения.

Выполнение указанных действий приводит к получению универсального и гибкого инструмента, с которым в дальнейшем проводятся имитационные исследования. В процессе исследований по необходимости характеристики модели могут быть улучшены и уточнены.

В полиструктурной теории сформулированы теоретические предпосылки и разработаны практические вопросы создания композиционных материалов каркасной структуры [68]. Технология каркасных композитов позволяет определить критерии оптимизации структуры на всех уровнях, что обеспечивает получение материала с заданными свойствами.

Парадигма современного строительного материаловедения – *системно-структурный подход* – является методологической основой моделирования структуры и свойств каркасного композита (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Исходные данные и алгоритм моделирования

Циклический трехэтапный процесс моделирования – от модели в терминах предметной области через вычислительный эксперимент к предметной интерпретации – на каждом структурном уровне конкретизируется необходимыми исходными данными (плотность и вероятностные законы распределения дисперсных фаз, параметры технологических режимов уплотнения каркаса, временные зависимости динамической вязкости клеевой композиции, температурные зависимости динамической вязкости пропиточного материала) и расчетными процедурами (алгоритмы численного интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных).

3.1. МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНОПОРИСТОГО КАРКАСА

К каркасу композиционного материала предъявляются требования, во многом являющиеся взаимоисключающими. Первое требование связано с необходимостью формирования каркаса с высокой структурной прочностью. Удовлетворение данного требования возможно при формировании высокоплотных каркасов, характеризующихся плотной упаковкой частиц и высоким средним значением координационного числа.

Второе требование состоит в обеспечении высокой фильтрующей способности каркаса, что является необходимым условием для последующей пропитки. Это требование является доминирующим для пропиточных композиций, не являющихся ньютоновыми жидкостями. Напротив, ньютоновское течение и низкая динамическая вязкость расплавов металлов открывают возможность применения плотных каркасов, характеризующихся высокими прочностными показателями.

К настоящему времени известно большое число теоретических положений и практических схем расчета укладки частиц (как правило – полидисперсных сфер). Однако целью разработки этих схем является выработка методики, направленной на получение каркаса с малой пустотностью. В частности, отраженные в нормативной литературе требования к гранулометрическому составу заполнителей бетонов обеспечивают минимальную пустотность и, как следствие, уменьшение расхода вяжущего. Известно правило прерывистой гранулометрии, согласно которому заполнитель должен содержать фракции, размеры частиц которых различаются между собой не менее чем в восемь раз [88].

В основу расчетных схем могут быть положены как геометрические, так и энергетические характеристики [89–91]. Расчетная схема в качестве составного элемента может включать метод Монте-Карло (вероятностные модели распределения по размерам в пределах фракции, моделирование начальных конфигураций частиц и др.).

Применительно к каркасным композиционным материалам общими недостатками известных схем анализа и проектирования гранулометрического состава являются:

- отсутствие учета динамического характера процесса уплотнения каркаса;
- отсутствие учета вида и характеристик технологических воздействий на материал каркаса и клеевую композицию;

– трудность количественного расчета параметров порового пространства формирующегося каркаса.

Интегральный характер оценки влияния рецептурно-технологических факторов на структуру и свойства каркаса, будучи неоспоримым достоинством экспериментального подхода, одновременно является источником его недостатков.

Преодоление недостатков возможно при переходе к *динамической модели формирования каркаса* [70–72; 92; 93] и последующем численном исследовании модели. Высокая общность и универсальный характер моделей, положенных в основу метода частиц, являются причиной широты спектра его практических приложений [90; 94].

Рассмотрим класс систем, эволюция которых может быть описана системой дифференциальных уравнений второго порядка:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - k_i (\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{v}_i) = -\nabla U_i, \quad i = \overline{1, N}, \quad (3.1)$$

где m_i – масса i -й частицы; $\mathbf{r}_i = (x_i; y_i; z_i)$ – ее координаты; k_i – коэффициент, определяемый диссипативными свойствами дисперсионной среды; $\mathbf{v}_i$ – скорость дисперсионной среды в точке $\mathbf{r}_i$;

$\nabla = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ – оператор Гамильтона; U_i – потенциал в точке $\mathbf{r}_i$ (в общем случае зависящий от характеристик дисперсионной среды, а также от характеристик и взаимного расположения всех остальных частиц системы).

Несмотря на то, что при решении конкретной задачи систему (3.1) удастся записать в более простой форме, в общем случае система (3.1) аналитического решения не допускает. Аналитическое исследование возможно только для некоторых предельных ситуаций (значительное межчастичное расстояние, однородное взаимное расположение, малое или значительное трение и пр.) [70]. Полученные результаты определяют только некоторые существенные показатели системы (характерные силы, характерное время образования заданных структур и др.), которые являются средством проверки адекватности последующего численного моделирования (переходить к численному моделированию целесообразно лишь тогда, когда возможности аналитического исследования исчерпаны).

Левая часть системы (3.1), являющаяся разностью сил инерции и вязкого трения, неизменна по форме. Выражение для градиента в правой части оказывается более сложным.

Общий вид потенциала взаимодействия частиц принято записывать в виде выражения, определяющего наличие заданного числа

минимумов, соответствующих положениям равновесия. Потенциал межчастичного взаимодействия включает несколько слагаемых, однако вклад большинства из них обычно на несколько порядков меньше вклада первых двух. В работах [70–72; 92; 93] бинарный потенциал для системы с единственным положением равновесия был выбран в виде:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{12}} - \frac{\beta}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^6}, \quad \alpha > 0, \beta > 0. \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) содержит два независимых параметра, численные значения которых зависят от:

– расстояния $r_m = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$, соответствующего положению равновесия, для которого $\nabla U|_{r=r_m} = \mathbf{0}$ (рис. 3.2);

– глубины потенциальной ямы $U_m = -U(r_m)$, отсчитываемой от нулевого уровня энергии.

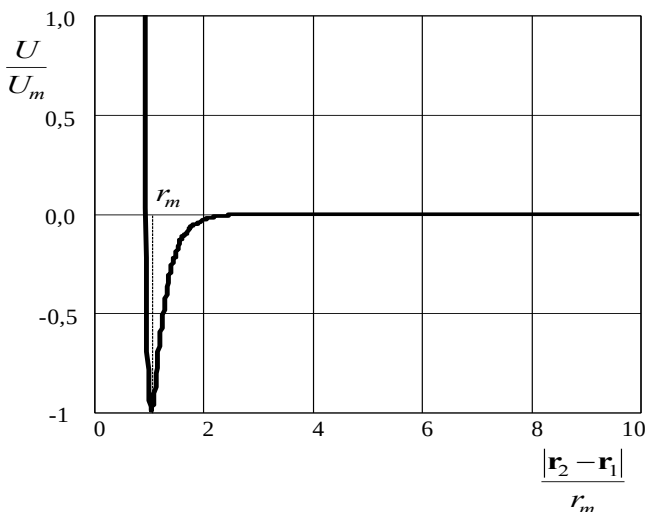


Рис. 3.2. Потенциал Леннарда – Джонса взаимодействия частиц [119]

Значения параметров в выражении (3.2) связаны с указанными величинами соотношениями:

$$\alpha = U_m r_m^{12}, \quad \beta = 2U_m r_m^6. \quad (3.3)$$

Как глубина потенциальной ямы, так и межчастичное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии, определяются на основе анализа физико-химических процессов [71; 92].

Свойства микроструктуры композиционного материала в основном определяются явлениями, протекающими на границе раздела «наполнитель – вяжущее вещество»; гравитационные силы не оказывают заметного влияния на процесс структурообразования [71]. Напротив, при моделировании формирования структуры крупнопористого каркаса силы гравитационной природы подлежат обязательному учету.

Поэтому исследование процесса формирования каркаса (на основе разработанных динамических моделей) предполагает отказ от дополнительных предположений, положенных в основу моделей для предельных ситуаций в структурообразовании [70]. Это влечет за собой необходимость применения вычислительно-логических алгоритмов, реализуемых на ЭВМ.

Представим потенциал в правой части системы (3.1) в виде суммы

$$U_i = U_{i,b} + U_{i,g} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U_{ij,p}, \quad (3.4)$$

где $U_{i,b}$ – потенциал взаимодействия с границами; $U_{i,g}$ – гравитационный потенциал; $U_{ij,p}$ – потенциал парного взаимодействия; N – число частиц.

Потенциал парного взаимодействия обычно выбирается в форме потенциала Ми

$$U_p(r_{ij}) = \sum_{k=1}^m a_k r_{ij}^{b_k} \quad (3.5)$$

или потенциала Морзе

$$U_p(r_{ij}) = \sum_{k=1}^m a_k \exp(b_k r_{ij} + c_k), \quad (3.6)$$

а также в виде их сумм или произведений на функцию Гаусса [94; 95].

Численные значения коэффициентов a_k , b_k , c_k , входящих в выражения для потенциалов, устанавливаются на основании предварительной информации о количестве и координатах минимумов, соответствующих положениям равновесия.

Потенциал Леннард – Джонса

$$U(r_{ij}) = U_0 \left(\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.7)$$

(r_{ij} – расстояние между поверхностями частиц; U_0 – характерная энергия взаимодействия; r_0 – расстояние, соответствующее положению равновесия) является частным случаем потенциала Ми.

Для описания эволюции дисперсных систем, между частицами которых действуют только силы отталкивания, в выражении (3.7) сохраняется второе слагаемое. Если интерес представляет лишь взаимное расположение частиц (но не время, за которое достигается это расположение), то можно принять

$$U_p(r_{ij}) = \frac{k}{|r_{ij}|}, \quad (3.8)$$

где k – константа.

Потенциал взаимодействия с границами области выбирается таким образом, чтобы обеспечить финитный характер движения частиц. В первом приближении он может быть принят в виде

$$U(r_{i,b}) = U_0 \frac{r_0}{|r_{i,b}|}, \quad (3.9)$$

где $r_{i,b}$ – расстояние от поверхности частицы до граничной поверхности; U_0, r_0 – параметры, по порядку величин совпадающие с величинами в выражении потенциала парного взаимодействия.

Полагая скорость частицы $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$ новой переменной, запишем (3.1) в виде системы $6N$ обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка

$$\begin{cases} \dot{x}_i = v_{i,x} \\ \dot{y}_i = v_{i,y} \\ \dot{z}_i = v_{i,z} \\ \dot{v}_{i,x} = \frac{1}{m_i} \left(k(v_{i,x} - V_x) - \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad i = \overline{1, N}, \\ \dot{v}_{i,y} = \frac{1}{m_i} \left(k(v_{i,y} - V_y) - \frac{\partial U}{\partial y} \right) \\ \dot{v}_{i,z} = \frac{1}{m_i} \left(k(v_{i,z} - V_z) - \frac{\partial U}{\partial z} \right) \end{cases} \quad (3.10)$$

где N – число частиц.

С целью исключения операции разностного дифференцирования по пространству вместо потенциала U используются модуль силы парного взаимодействия:

$$F_{ij} = F_{ij}(r_{ij}) = \frac{\partial}{\partial r} U(r_{ij}), \quad (3.11)$$

действующей вдоль прямой, соединяющей центры i -й и j -й частиц; модуль силы взаимодействия с границей области

$$F_{i,b} = \frac{\partial}{\partial r} U(r_{i,b}), \quad (3.12)$$

действующей вдоль проходящей через i -ю частицу нормали к границе области; сила тяжести

$$\mathbf{F}_{i,g} = m_i \mathbf{g} \quad (3.13)$$

и сила вязкого трения, действующая со стороны дисперсионной среды

$$\mathbf{F}_{i,e} = 6\pi\eta' R_i (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{r}}_i), \quad (3.14)$$

где $\mathbf{g}$ – ускорение свободного падения; R_i – радиус i -й частицы (рис. 3.3).

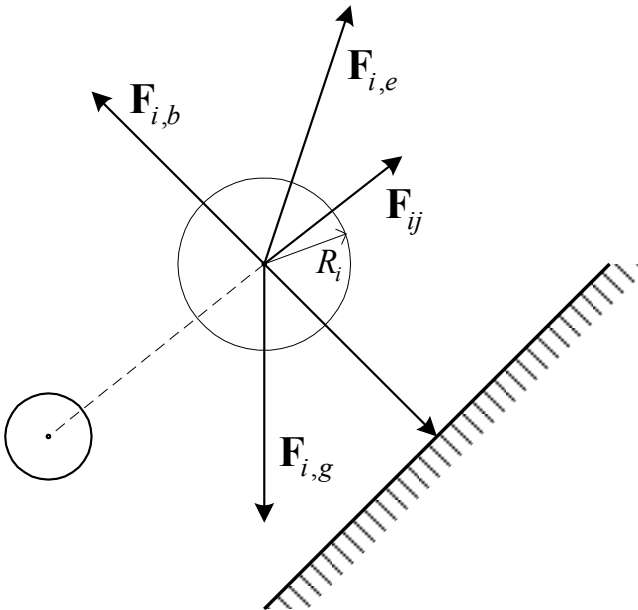


Рис. 3.3. Силы, подлежащие учету в процессе моделирования

При моделировании процесса формирования крупнопористого каркаса динамическая вязкость η' , входящая в соотношение (3.14), является расчетной величиной, которую не следует отождествлять с величиной вязкости η клеевой композиции. Адекватной моделью будет такая, в которой свойства клеевой композиции оказывают влияние на движение частицы под влиянием сил, действующих только со стороны ближайших к ней.

Учет сил вязкого трения, действующих на частицу крупнопористого каркаса со стороны ближайших к ней, может быть выполнен следующим образом. Пусть частицы каркаса (полидисперсные сферы) окружены слоями клеевой композиции толщиной d_g (рис. 3.4).

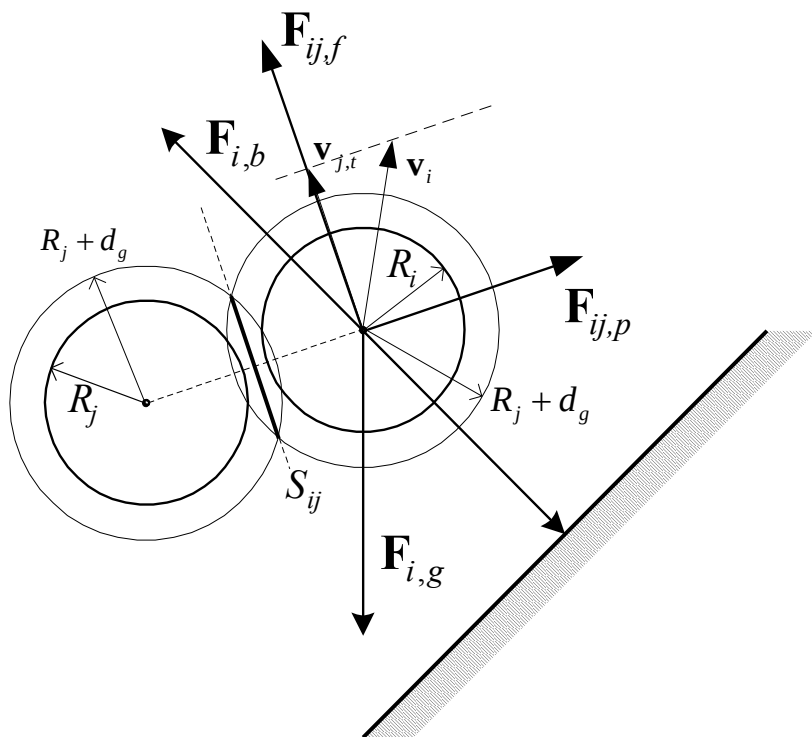


Рис. 3.4. Модель для определения сил трения, действующих на частицу с ближайшей к ней стороны

Примем, что искомая сила $\mathbf{F}_{ij,f}$, $j = \overline{1, N}$, подчиняется закону вязкого трения Ньютона и отлична от нуля в случае ненулевой площади S_{ij} , по которой перекрываются слои клеевой композиции. Для площади S_{ij} имеем (рис. 3.5):

$$S_{ij} = \pi h^2,$$

$$\begin{cases} d_i + d_j = d \\ d_i^2 + h^2 = r_i^2 \\ d_j^2 + h^2 = r_j^2 \\ d = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ r_i = R_i + d_g \\ r_j = R_j + d_g \end{cases};$$

$$h^2 = r_i^2 - d_i^2 = r_i^2 - \frac{1}{4d^2} (r_i^2 - r_j^2 + d^2)^2;$$

$$S_{ij} = \pi \left((R_i + d_g)^2 - \frac{1}{4d^2} \left((R_i + d_g)^2 - (R_j + d_g)^2 + (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \right)^2 \right), \quad (3.15)$$

где $\mathbf{r}^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = r^2$ – скалярный квадрат.

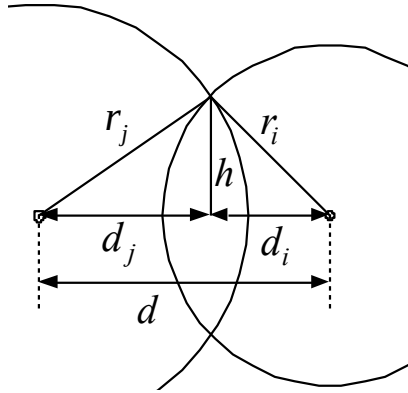


Рис. 3.5. Определение площади перекрывтия слоев клеевой композиции

Сила $F_{ij,f}$ действует в плоскости сечения S_{ij} и пропорциональна проекции $\mathbf{v}_{i,t}$ скорости частицы $\mathbf{v}_i$ на плоскость сечения (рис. 3.6):

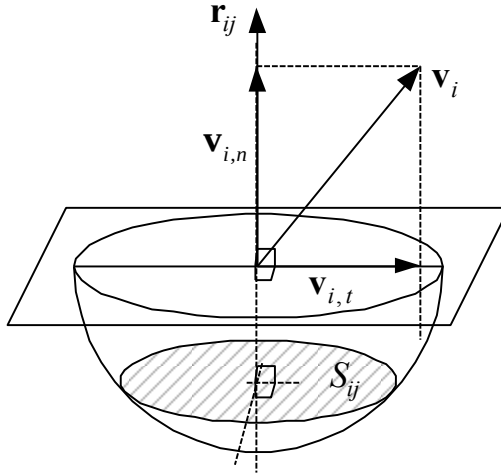


Рис. 3.6. К определению направления силы вязкого трения, возникающей при перекрытии слоев клеевой композиции

$$\mathbf{F}_{ij,f} = -\frac{S_{ij}\eta\mathbf{v}_{i,t}}{r_{ij} - R_i - R_j}.$$

Проекция $\mathbf{v}_{i,t}$ равна:

$$\mathbf{v}_{i,t} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{i,n},$$

где

$$\mathbf{v}_{i,n} = (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_{ij,0}) \mathbf{r}_{ij,0},$$

$$\mathbf{r}_{ij,0} = \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}}$$

– орт вектора $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, соединяющего центры j -й и i -й частиц.

Для нахождения силы $\mathbf{F}_{i,b}$ взаимодействия частицы с граничными поверхностями все ограничивающий моделируемый объем плоскости представляются уравнениями в нормальной форме

$$\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r} - p_k = 0, \quad k = \overline{1, K}, \quad (3.16)$$

где $\mathbf{n}_k$ – орт нормали k -й плоскости; $\mathbf{r} = (x, y, z)$ – радиус-вектор текущей точки; p_k – расстояние от начала координат до k -й плоскости; K – число граничных плоскостей.

Сила, действующая со стороны граничной плоскости, вычисляется на основании соотношения

$$\mathbf{F}_{ik,b} = \mathbf{n}_k F_{ik,b} (d_{ik} - R_i) = \mathbf{n}_k F_{ik,b} (\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_i - p - R_i), \quad (3.17)$$

где d_{ik} – расстояние от i -й частицы до k -й плоскости; R_i – радиус i -й частицы (рис. 3.7).

Размещая достаточное количество граничных плоскостей, можно учесть взаимодействие частиц с границей сложной формы. Однако из соображений вычислительной эффективности целесообразно использовать явное выражение силы взаимодействия частицы с некоторыми другими видами граничных поверхностей.

Для определения граничной сферы достаточно указать ее центр $\mathbf{r}_l$ и радиус R_l , $l = 1, L$, L – число граничных сфер.

Сила, действующая со стороны граничной сферы, вычисляется на основании соотношения

$$\mathbf{F}_{il,b} = \frac{\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i|} F_{il,b} (d_{il} - R_i) = \frac{\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i|} F_{il,b} (R_l - |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i| - R_i), \quad (3.18)$$

где d_{il} – расстояние от i -й частицы до l -й сферы (рис. 3.8).

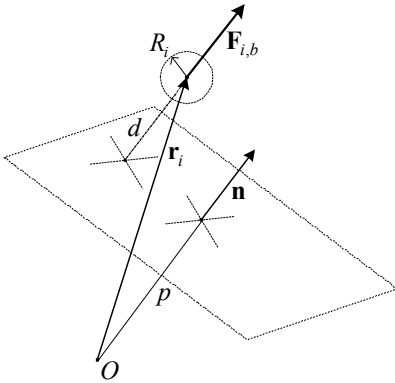


Рис. 3.7. Взаимодействие частицы с граничной плоскостью

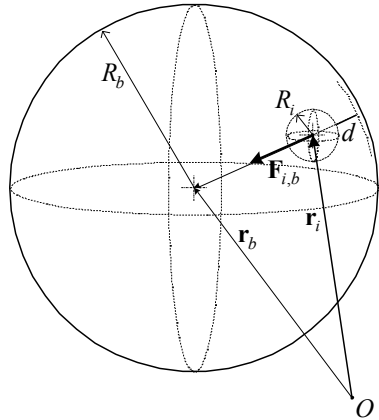


Рис. 3.8. Взаимодействие частицы с граничной сферой

Система (3.10) примет вид:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{g} + \frac{1}{m_i} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij,f} + \mathbf{F}_{i,b} + \mathbf{F}_{i,e} \right) \end{cases} \quad (3.19)$$

Ее можно представить в форме

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t), \quad (3.20)$$

где $\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$ – радиус-вектор системы частиц в $6N$ -мерном фазовом пространстве.

3.2. МОДЕЛЬ ПРОПИТКИ КАРКАСА

В зависимости от сочетания характерных констант моделью процесса пропитки каркаса является уравнение диффузионного переноса или более общая система уравнений Навье – Стокса. Если инерциальными силами при течении пропиточной среды можно пренебречь (константа, характеризующая диссипативные свойства движущейся среды, сравнительно велика), то перепад давления в слое материала каркаса можно определить из соотношения [96]:

$$\Delta p = \zeta \frac{\rho v^2}{2g}, \quad (3.21)$$

где ρ – плотность пропиточной композиции; v – скорость движения пропиточной композиции; g – ускорение силы тяжести; ζ – коэффициент сопротивления, равный

$$\zeta = \frac{\lambda l}{d}, \quad (3.22)$$

где λ – коэффициент трения; l – высота слоя; d – эквивалентный диаметр канала.

Объемный расход пропиточной композиции выражается законом Дарси [87]:

$$Q = -\frac{\kappa S}{\eta L} \Delta p, \quad (3.23)$$

где κ – коэффициент проницаемости; S – площадь поперечного сечения слоя каркаса; η – динамическая вязкость пропиточной композиции; L – высота слоя каркаса; Δp – перепад давлений.

Система уравнений Навье – Стокса [87; 97–99] включает уравнение неразрывности

$$\nabla \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (3.24)$$

для несжимаемой ($\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, $\nabla \rho = \mathbf{0}$) среды вместе с уравнениями движения

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}}{\rho}, \quad (3.25)$$

где $\mathbf{v}$ – скорость среды; p – давление; μ – вязкость; $\mathbf{f}$ – векторное поле массовых сил; $\nabla^2 = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ – оператор Лапласа;

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \quad (3.26)$$

– субстанциональная производная скорости (производная Лагранжа).

Модель (3.24)...(3.25) принимается в том случае, если инерциальными силами при течении пропиточной среды пренебрегать нельзя. Данная ситуация имеет место при использовании крупнопористого каркаса, пропитываемого расплавом металла.

Краевые задачи для уравнений Навье – Стокса связаны с исследованием течений в замкнутых полостях, каналах, течений со свободными поверхностями, с обтеканием тел, течений в струях и следах. Интегрирование проводится в областях, на границе которых ставятся условия из соображений физического характера (условия адгезии или скольжения на поверхности, переноса на проницаемых поверхностях, внешнего потока вдали от обтекаемого тела, условия на свободных границах). Для нестационарных задач помимо граничных условий определяются начальные.

При известных начальных и граничных условиях из системы (3.25)...(3.26) могут быть найдены искомые функции – компоненты вектора скорости $\mathbf{v}$. Нахождение аналитических решений системы уравнений Навье – Стокса осложняется их нелинейностью [99]. Аналитические решения получены лишь для некоторых частных случаев. Одним из них является установившееся течение ламинарной несжимаемой жидкости в круглом капилляре – закон Пуазейля [96]:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \Delta p, \quad (3.27)$$

где Q – объемный расход пропиточной композиции; R – диаметр капилляра; η – динамическая вязкость; L – длина капилляра; Δp – перепад давлений.

Если движение пропиточной композиции происходит только под действием силы тяжести, то система уравнений Навье – Стокса примет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + g_z \end{cases}, \quad (3.28)$$

где $\mathbf{g} = (0, 0, g_z)$ – ускорение силы тяжести; $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$.

Среди явных разностных схем для численного решения системы (3.28) применяются двухслойные по времени схемы с симметричной аппроксимацией первых производных центральными разностями и решением на каждом временном слое с помощью метода Зейделя, а также трехслойная схема, в которой конвективные слагаемые аппроксимируются по схеме «крест», а диффузионные – по схеме Дюфорта – Франкеля [99; 100].

При использовании сеточных методов решение системы (3.28) сопряжено с рядом трудностей. В частности, сложности возникают при учете граничных условий и обеспечении требования сохранения массы. Задача численного интегрирования уравнений Навье – Стокса сеточными методами является одной из наиболее сложных среди проблем численного анализа, что обусловлено необходимостью периодической перестройки расчетной сетки.

Для численного интегрирования уравнений движения пропиточной композиции используется *метод сглаженных частиц*, или *SPH-метод* [101–105] – устойчивый бессеточный метод анализа механики сплошной среды. Метод состоит в представлении моделируемой среды в виде совокупности частиц – носителей свойств. Для нахождения интегральных значений свойств выполняется локальная интерполяция. SPH-метод позволяет проводить расчеты течения с сильными деформациями границ расчетной области, в т. ч. при изменении связности области расчета. Для реализации SPH-метода не требуется информация о связях между узлами; отсутствие пространственной сетки для аппроксимации снимает значительное число теоретических и алгоритмических трудностей [106; 107; 118; 119]. Расчетная схема метода конструируется на основе физической сущности задачи, что отличает SPH-метод от большинства алгоритмов, формально аппроксимирующих дифференциальные уравнения их дискретными аналогами безотносительно к физической сущности задачи [107]. SPH-метод может быть реализован в консервативной

форме. В отличие от других методов вычислительной гидродинамики SPH-метод не требует явного представления для свободной поверхности жидкости [105], что упрощает процедуры численного анализа с учетом поверхностных явлений.

Непрерывная величина $A(\mathbf{r})$, представляющая какое-либо свойство моделируемой среды, в SPH-методе аппроксимируется суммой

$$A(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i A_i}{\rho_i} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|, h), \quad (3.29)$$

где m_i – масса i -й частицы; $A_i = A(\mathbf{r}_i)$ – ассоциированная с частицей величина искомого свойства; ρ_i – ассоциированная с частицей плотность; $\mathbf{r}_i$ – положение частицы; h – характерное расстояние (называемое *длиной сглаживания* или *доменом влияния* [108]); W – интерполирующая функция (*ядро сглаживания*). В зависимости от выбранного алгоритма суммирование ведется или по всем частицам системы, или по частицам, ближайшим к точке $\mathbf{r}$.

Плотность в точке $\mathbf{r}_i$:

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N m_i W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|, h). \quad (3.30)$$

Вид ядра сглаживания оказывает существенное влияние на вычислительную эффективность метода [108]. Общими требованиями к ядру $W(r, h)$ являются неотрицательность, компактный носитель и монотонное убывание по первому аргументу.

Как правило, в качестве ядра сглаживания выбирается функция Гаусса:

$$W(k, h) = (h\sqrt{\pi})^{-3} e^{-k^2}, \quad (3.31)$$

полином пятой степени:

$$W(k, h) = \frac{21}{16\pi h^3} \left(1 - \frac{k}{2}\right)^4 (2k+1), \quad 0 \leq k \leq 2, \quad (3.32)$$

или кубический сплайн [107; 108]:

$$W(k, h) = \frac{1}{\pi h^3} \begin{cases} 1 - \frac{3k^2}{2} + \frac{3k^3}{4}, & k \leq 1 \\ \frac{(2-k)^3}{4}, & 1 < k \leq 2, \\ 0, & k > 2 \end{cases} \quad (3.33)$$

где $k = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|/h$ – расстояние до i -й частицы, выраженное в единицах длины сглаживания.

Уравнение движения в методе сглаженных частиц записывается в виде

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = - \sum_{j=1}^N m_j \left(\frac{p_i}{\rho_i^2} + \frac{p_j}{\rho_j^2} + \Pi_{ij} \right) \nabla W + \mathbf{g}, \quad (3.34)$$

где $\mathbf{g}$ – ускорение силы тяжести; Π_{ij} – слагаемое, определяющее искусственную вязкость:

$$\begin{aligned} \Pi_{ij} &= \frac{1}{2} (f_i + f_j) \Lambda_{ij}; \\ \Pi_{ij} &= \begin{cases} \frac{-c_{ij}\mu_{ij} + \mu_{ij}^2/2}{p_{ij}}, & (\dot{\mathbf{r}}_i - \dot{\mathbf{r}}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) < 0 \\ 0, & (\dot{\mathbf{r}}_i - \dot{\mathbf{r}}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \geq 0 \end{cases}; \\ \mu_{ij} &= \frac{h(\dot{\mathbf{r}}_i - \dot{\mathbf{r}}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 + \varepsilon h}; \quad c_{ij} = \frac{c_i + c_j}{2}; \quad p_{ij} = \frac{p_i + p_j}{2}; \\ f_i &= \frac{|(\nabla \cdot \dot{\mathbf{r}})_i|}{|(\nabla \cdot \dot{\mathbf{r}})_i| + |(\nabla \times \dot{\mathbf{r}})_i| + \delta c_i h^{-1}}, \end{aligned}$$

где ε, δ – параметры, допускающие варьирование (обычно выбираются $\varepsilon = 10^{-2}$, $\delta = 10^{-4}$).

Такая запись уравнений движения обеспечивает выполнение законов сохранения массы и импульса; поэтому уравнение неразрывности (3.24) аппроксимируется естественным образом в ходе переноса вещества при движении частиц в пространстве [107]:

$$\dot{\rho} = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|, h). \quad (3.35)$$

Формализм метода сглаженных частиц трактует жидкость как слабосжимаемую. Взаимосвязь между давлением и плотностью имеет вид

$$P = \frac{c_0^2 \rho_0}{7} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^7 - 1 \right), \quad (3.36)$$

где ρ_0 – начальная плотность ($\rho_0 = 1000$ кг/м³); c_0 – скорость звука при $\rho = \rho_0$.

3.3. МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

В случае гомогенной (изотропной или анизотропной) среды моделью процесса теплопередачи является уравнение диффузионного переноса [87; 122]

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \kappa \nabla T, \quad (3.37)$$

где T – температура; t – время; κ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность; c – удельная теплоемкость.

Если гомогенная среда однородна ($\kappa = \text{const}$), то модель (3.37) принимает вид

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T. \quad (3.38)$$

Для гетерогенной среды функция $\kappa = \kappa(\mathbf{r})$ становится разрывной. Решение задачи Коши для такой среды выполняется для локальных областей (доменов) с границами Ω_i , $i = \overline{1, n}$, при требовании равенства потоков тепла на границах

$$\nabla T|_{\Omega_i} = \nabla T|_{\Omega_{i+1}}.$$

Уравнением, аналогичным по форме уравнению (3.37), описывается процесс переноса массы:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (3.39)$$

где C – концентрация; D – коэффициент диффузии.

Ненулевая мощность источников (стоков) тепла отражается дополнительным слагаемым в правой части (3.37).

Широко распространенная модель (3.37), как и (3.39), представляет собой уравнение параболического типа, полученное в предположении о мгновенной релаксации теплового (диффузионного) потока [110]. В некоторых случаях это предположение приводит к появлению решений, лишенных физического смысла [87]. Для устранения указанного недостатка левую часть (3.37) дополняют соответствующим слагаемым:

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right) = \kappa \nabla^2 T, \quad (3.40)$$

где ε – характерное время процесса релаксации теплового потока.

Уравнение теплопередачи в виде (3.40) пригодно для описания тепловых волн и допускает все обобщения, справедливые для (3.37).

Как и в случае уравнений Навье – Стокса, аналитические решения уравнений (3.37) и (3.40) получены только для сравнительно простых граничных условий. В случае гетерогенного материала с выраженными границами раздела фаз решение может быть найдено только численно. Численное решение задачи Коши для уравнения (3.37) выполняется методом Лакса, Кранка – Николсона или Дюфорта – Франкеля [94].

3.4. КОММЕРЧЕСКИЕ И СВОБОДНЫЕ ПАКЕТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Важностью моделирования, как начальной стадии цикла разработки изделия или технологии, обусловлено наличие большого числа коммерческих пакетов программ автоматизированного проектирования (CAD/CAE), включающих средства численного моделирования свойств материалов и конструкций. Многие из этих программ в среде инженерного проектирования стали стандартом де-факто. В частности, подобный статус в настоящее время имеет ANSYS – пакет для связанного междисциплинарного анализа (ANSYS Multiphysics) методом конечных элементов. Такое положение пакета обусловлено его широкими возможностями в области решения задач механики деформируемого твердого тела, теплообмена, гидродинамики и магнетизма [111–113].

Пакет ANSYS является кроссплатформенным – его реализации доступны для нескольких аппаратных и программных архитектур: сред ОС Windows, Linux, IBM AIX и др. Имеется возможность выполнения вычислений на параллельных архитектурах с общей (SMP) и распределенной (NUMA) памятью, а также на вычислительных кластерах. ANSYS допускает интеграцию с многочисленными пакетами CAD/CAM (CATIA, PARASOLID, SolidWorks) и обмен геометрической информацией с пакетами инженерной графики в стандартом векторном формате IGES.

Пакет содержит реализации расчетных алгоритмов статического и динамического структурного анализа, анализа процессов теплопередачи (теплообмен, конвекция), процессов магнитодинамики. Отдельные модули пакета предоставляют дополнительную функциональность, не включенную в ANSYS Multiphysics. Так, пакеты ANSYS CFX и FLUENT (сеточные методы гидродинамики) предназначены для анализа газогидродинамических процессов, химической кинетики, радиационного теплообмена.

Бессеточные методы вычислительной гидродинамики, вместе с моделями состояний соответствующих материалов, входят в состав модуля ANSYS AUTODYN [114]. В базу данных материалов AUTODYN включаются материалы с разнообразными уравнениями состояния (упругие, вязкоупругие, пористые и т.д.). Как недостатки пакета AUTODYN можно отметить отсутствие в исходной функциональности средств параллельной обработки (привлекаются сторонние решения) и рудиментарный интерфейс моделирования (эффективная работа с пакетом требует сторонних средств геометрического проектирования).

Доступ к расчетным функциям пакета ANSYS возможен многочисленными способами. Исходно функциональность пакета была доступна через командный интерфейс на языке ANSYS Problem Description Language (APDL). Современные версии пакета включают многочисленные визуальные средства описания моделируемой проблемы (что не отменяет возможность – и не устраняет целесообразность – взаимодействия через командный интерфейс). В частности, в версиях 10...12 интенсивно развивается инструмент ANSYS Workbench, по замыслу разработчиков предназначенный для интеграции всех подзадач цикла моделирования в единой среде. Реализация указанного инструмента далека от завершения.

Отдельные подзадачи моделирования структуры и свойств каркасных композиционных материалов допускают решение средствами пакета ANSYS. Однако в большинстве случаев *доступ к необходимой информации в процессе численного решения затруднен*. В частности, в ходе моделирования процесса пропитки из среды ANSYS AUTODYN затруднительно получить доступ к таким величинам, как средний квадрат скорости движения пропиточной среды (требуется доступ к внутренним структурам алгоритма моделирования SPH-материала) и площадь межфазной границы «каркас – пропиточная композиция» (использованы как ключевые характеристики процесса).

Методам молекулярной динамики и сглаженных частиц, как и их практическим приложениям, посвящены многочисленные ресурсы, поддерживаемые коммерческими организациями или сообществами исследователей.

Так, в Европейское сообщество исследователей метода сглаженных частиц (<http://wiki.manchester.ac.uk/spheric>) входит более 50 исследовательских групп из Европы и США. Ресурс сообщества [115] создан для координирования усилий исследовательских групп при создании распределенных вычислительных сред, предназначенных

для решения практических задач методом сглаженных частиц. На семинарах, проводимых Сообществом, обсуждаются вопросы теории метода, особенности его тестирования и применения в технологических приложениях, а также вопросы создания соответствующего программного обеспечения.

Доступны многочисленные библиотеки, содержащие реализацию SPH-метода. В частности, бессеточные методы реализованы в ISPH [116] – одной из библиотек вычислительной гидродинамики и визуализации, распространяемой на условиях лицензии GNU GPL. Реализация ISPH привлекает технологию параллельной обработки информации на графических процессорах (GPU), взаимодействие с которыми осуществляется в соответствии со стандартом OpenCL. Независимость стандарта OpenCL от платформы и позволяет использовать библиотеку ISPH (реализована на языке C++) на разнородных вычислительных средах, работающих как под управлением проприетарных ОС семейства Windows, так и под управлением POSIX-сред. Недостатками ISPH – как и многих других пакетов, лицензируемых на условиях GPL – является фактическое отсутствие поддержки и неудовлетворительное состояние программной документации.

Пакет SPHysics [117] – результат усилий ряда исследовательских групп, входящих в Европейское сообщество исследователей метода сглаженных частиц. Пакет содержит реализации алгоритмов SPH-метода (на языке Фортран), предназначенных для численного исследования движения жидкости (в т. ч. со свободной границей) [108]. Визуализация результатов, полученных в пакете SPHysics, возможна средствами пакета MatLab. Недостатком SPHysics является то, что код расчетных процедур не использует ресурсы геометрического процессора (исполнение только на центральном процессоре), хотя возможность работы на параллельных архитектурах реализована.

Для рассмотренных пакетов процедур (как и для многих других, распространяемых свободно) отмеченный недостаток коммерческих пакетов CAD/CAE («непрозрачность» процесса моделирования – отсутствие доступа к произвольным характеристикам) не характерен. Однако в большинстве случаев *затраты времени исследователя на сопряжение программных интерфейсов существенно превышают затраты времени на анализ и реализацию вычислительного ядра – расчетных алгоритмов – на универсальном алгоритмическом языке.* Важно, что смещению акцентов к реализации авторского программного обеспечения способствует и ослабление требований в отношении вычислительной эффективности – закономерное следствие процесса возрастания быстродействия ЭВМ.

3.5. РАСЧЕТНЫЙ АЛГОРИТМ И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ

На первом этапе моделирования метод частиц используется для исследования процессов образования крупнопористого каркаса (рис. 3.9).



Рис. 3.9. Моделирование структуры крупнопористого каркаса

В основе расчетной схемы лежит модель динамики структурных единиц каркаса. Движение структурных единиц происходит под действием: силы тяжести; сил контактного взаимодействия (представлены центрально-симметричным полем отталкивания) и сил взаимодействия с границами расчетной области. Характерным преимуществом метода частиц является возможность детального учета технологических воздействий, которым подвергается материал крупнопористого каркаса (воздействия представлены соответствующими слагаемыми силы взаимодействия частицы с границами). Процесс расчета может быть завершён вместе с достижением максимального из модулей скоростей частиц некоторого заранее заданного минимума.

На втором этапе полученные результаты (пропиточная способность, определяемая сформировавшейся структурой каркаса) используются для моделирования процесса пропитки (рис. 3.10).

Композиционный материал каркасной структуры



Рис. 3.10. Моделирование процесса пропитки

Система частиц, представляющая каркас композита, фиксируется. Частицы каркаса считаются неподвижными. Они принимают участие в формировании силового поля, в котором происходит движение пропиточной композиции. Моделью процесса пропитки являются уравнения Навье – Стокса, для интегрирования которых применяется бессеточный метод сглаженных частиц. Результаты второго этапа моделирования (фазовый состав композита) могут быть использованы в процессе принятия технологических решений.

Пусть начальные условия заданы в виде

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0. \quad (3.41)$$

Простейшим методом численного решения задачи Коши (3.20), (3.41) является метод Рунге – Кутта первого порядка (метод Эйлера), состоящий в замене функции $\mathbf{f}$, изменяющейся на отрезке $[\tau; \tau + h]$, значением этой функции в точке τ :

$$\mathbf{x}(\tau + h) = \mathbf{x}(\tau) + h\mathbf{f}(\mathbf{x}, \tau) = \mathbf{x}(\tau) + \mathbf{S}(\mathbf{x}, \tau, h), \quad (3.42)$$

где $\mathbf{S}(\mathbf{x}, \tau, h) = h\mathbf{f}(\mathbf{x}, \tau)$ – функция шага явного метода Эйлера.

Известные недостатки метода Эйлера (следствием которых является необходимость при заданной точности выбирать весьма малый шаг по времени) во многом устранены в методах Рунге – Кутта вто-

рого и более высоких порядков. Указанные методы могут быть записаны в форме (3.42), отличие состоит в выборе иной функции шага.

Функция шага метода Рунге – Кутты четвертого порядка имеет вид

$$\mathbf{S}(\mathbf{x}, \tau, h) = h \sum_{i=1}^4 c_i \mathbf{k}_i, \quad (3.43)$$

где $\mathbf{k}_i = \mathbf{f}(\tau + a_i h, \mathbf{x}(\tau) + b_i \mathbf{k}_{i-1})$.

Устойчивый алгоритм интегрирования должен быть построен таким образом, чтобы в процессе расчета выполнялась оценка ошибок и полученная информация использовалась для корректировки шага по времени. Данное требование известно как требование адаптивного шага интегрирования. Переменный шаг по времени наиболее просто может быть реализован для одношаговых методов, которыми, в частности, являются методы Рунге – Кутты.

На практике применяется апостериорная оценка точности. Одним из адаптивных алгоритмов оценки является метод сгущающихся сеток (метод Рунге). Переход от точки $\mathbf{x}(\tau)$ к точке $\mathbf{x}(\tau + h)$ временной сетки первоначально выполняется за один шаг h и затем за два шага $h/2$:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_h(\tau + h) &= \mathbf{x}(\tau) + \mathbf{S}(\mathbf{x}, \tau, h); \\ \mathbf{x}_{\frac{h}{2}}(\tau + h) &= \mathbf{x}\left(\tau + \frac{h}{2}\right) + \mathbf{S}\left(\mathbf{x}\left(\tau + \frac{h}{2}\right), \tau + \frac{h}{2}, \frac{h}{2}\right), \end{aligned} \quad (3.44)$$

где $\mathbf{x}\left(\tau + \frac{h}{2}\right) = \mathbf{x}(\tau) + \mathbf{S}\left(\mathbf{x}, \tau, \frac{h}{2}\right)$; $\mathbf{S}$ – функция шага.

На основе полученных значений находится величина, связанная с ошибкой интегрирования

$$\Delta(\tau + h) = \mathbf{x}_{\frac{h}{2}}(\tau + h) - \mathbf{x}_h(\tau + h). \quad (3.45)$$

Изменение шага интегрирования производится таким образом, чтобы норма Δ не превосходила заданного значения. Величина Δ обычно используется не только для контроля шага, но и для улучшения оценки решения. Так, если в качестве функции шага используется (3.43), то значение $\mathbf{x}$ в точке $\tau + h$ равно:

$$\mathbf{x}(\tau + h) = \mathbf{x}_{\frac{h}{2}}(\tau + h) + \frac{\Delta}{15}. \quad (3.46)$$

В большинстве практически важных задач погрешность (3.46) меньше погрешности исходного метода для наиболее густой сетки.

Применение (3.44)...(3.46) в совокупности с методом Рунге – Кутты четвертого порядка приводит к необходимости выполнения одиннадцати вычислений правой части системы на каждом шаге интегрирования.

Альтернативным алгоритмом контроля шага является алгоритм, основанный на методе вложенных форм. В соответствии с этим методом на каждом шаге интегрирования выполняется шесть вычислений правой части системы:

$$\mathbf{k}_i = h\mathbf{f}\left(\tau + a_i h, \mathbf{x}(\tau) + \sum_{j=1}^i b_{ij} \mathbf{k}_j\right), \quad i = \overline{1,6}. \quad (3.47)$$

Полученные значения используются с двумя наборами весовых коэффициентов c_i , c_i^* для нахождения фазы в точке $\tau + h$ и для оценки ошибки интегрирования:

$$\mathbf{x}(\tau + h) = \mathbf{x}(\tau) + \sum_{i=1}^6 c_i \mathbf{k}_i; \quad (3.48)$$

$$\mathbf{x}^*(\tau + h) = \mathbf{x}(\tau) + \sum_{i=1}^6 c_i^* \mathbf{k}_i; \quad (3.49)$$

$$\Delta(\tau + h) = \mathbf{x}(\tau + h) - \mathbf{x}^*(\tau + h). \quad (3.50)$$

Значения весовых коэффициентов a_i , c_i , c_i^* и b_{ij} приведены, в частности, в [124].

Предварительная корректировка шага интегрирования выполняется в соответствии с соотношением

$$h(\tau + h) = h(\tau) \sqrt[5]{\frac{\delta}{|\Delta(\tau + h)|}}, \quad (3.51)$$

где δ – коэффициент, характеризующий точность решения.

Если новое значение шага h^* оказалось больше предыдущего h (точность на текущем шаге превышена), то полученное значение фазы $\mathbf{x}(\tau + h)$ принимается, и в качестве нового значения шага выбирается h^* . Если новое значение шага оказалось меньше (точность занижена по сравнению с требуемой), то значение $\mathbf{x}(\tau + h)$ отбрасывается, и расчет повторяется для меньшего шага h^* . В качестве нормы $|\Delta|$ используется наибольший из модулей:

$$|\Delta| = \max_i \{|\Delta_i|\}, \quad i = \overline{1,6N}. \quad (3.52)$$

Изложенная расчетная схема положена в основу программного обеспечения численного моделирования процесса формирования крупнопористого каркаса. Исходный код ПО (в т. ч. – код вычисления правой части системы (3.20)) доступен по URL: <http://sleepgate.ru/devel>.

Вычислительное ядро реализовано на языке ANSI C. На платформе Windows оно дополняется реализованным на Delphi интерфейсом пользователя. Последний взаимодействует с ядром посредством записанных на проблемно-ориентированном языке описаний задач моделирования.

Геометрия расчетной области представляется CSG-описанием (использование так называемых *составных объектов*). Исходные данные, на основании которых моделируются начальные условия для системы частиц, представляющих каркас композиционного материала, включают: число частиц; плотность распределения, которому подчинены радиусы и массы частиц; характер распределения координат частиц (кубическая или гексагональная решетка, фиксированные координаты) или плотность распределения, которому подчинены координаты; минимальное допустимое расстояние между отдельными частицами.

Результаты вычислительного эксперимента представляются ядром в текстовой форме, в том числе – на языке пакета 3D Studio MAX, который может быть использован для визуализации конфигураций частиц.

3.6. ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

3.6.1. ФОРМИРОВАНИЕ КРУПНОПОРИСТОГО КАРКАСА

При проведении вычислительных экспериментов варьируемыми параметрами являлись: динамическая вязкость клеевой композиции η_g (уровни $\eta_g = 10$ и $\eta_g = 50$ Па·с), амплитуда вибровоздействия A_v (уровни $A_v = 0$ и $A_v = 10^{-3}$ м) и толщина слоя d_g клеевой композиции на зернах крупнопористого каркаса (уровни $d_g = 10^{-3}$ и $d_g = 5 \cdot 10^{-4}$ м). Вибровоздействие (замещающее механизм, обеспечивающий дальний порядок в расположении частиц) моделировалось движением нижней границы расчетной области (гармонические колебания амплитудой A_v и частотой 50 с^{-1}).

Нормальное распределение было использовано в качестве статистической модели распределения частиц крупнопористого каркаса по размерам (рис. 3.11). Начальное распределение частиц в пространстве получено методом Монте-Карло. Варианты, соответствующие радиусам $|R - R_m| > 3\sigma$, при статистическом моделировании отбрасывались. Плотность материала частиц выбрана равной $\rho_f = 2800 \text{ кг/м}^3$. Расчетная область представлена прямоугольным параллелепипедом размером 50 мм.

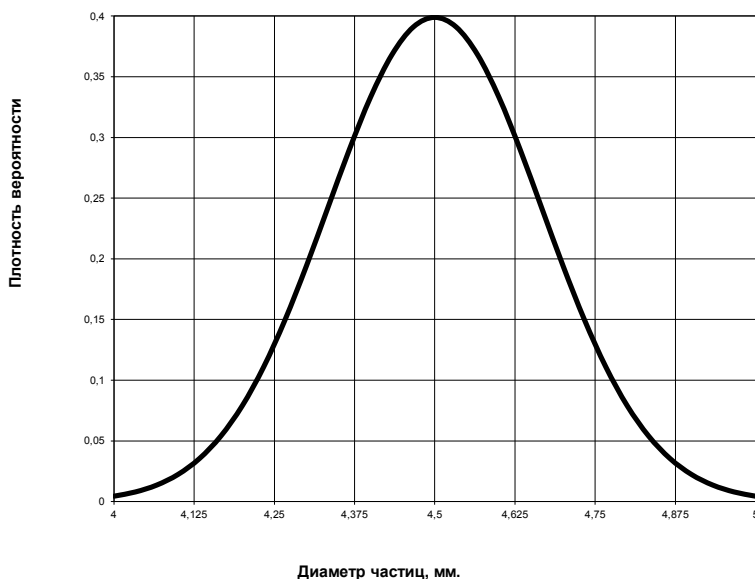


Рис. 3.11. Распределение частиц по размерам

В ходе моделирования регистрировались:

- среднее число частиц N_n , контактирующих с данной через кле-евую композицию, стандартное отклонение $N_{n,std}$ этого числа (параметр имеет смысл координационного числа);
- среднее расстояние R_4 от поверхности частицы до поверхно-стей четырех ближайших к ней, стандартное отклонение $R_{4,std}$ этого расстояния;

– средний квадрат скорости

$$v_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i$$

частиц крупнопористого каркаса, стандартное отклонение $V_{a,std}$ этого параметра;

– относительная площадь поверхности контакта:

$$S_{c,i} = \frac{1}{4\pi(R_i + d_g)^2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N S_{ij},$$

где R_i – радиус i -й частицы; d_g – толщина слоя клеевой композиции; S_{ij} – площадь контакта между i -й и j -й частицами, найденная в соответствии с (3.15).

Параметры N_n , R_4 и S_c , как и квадрат скорости, усреднялись по числу частиц в системе.

Параметры моделируемых крупнопористых каркасов сведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Параметры моделируемых крупнопористых каркасов

Номер системы	η_g , Па·с	A_v , мм	d_g , мм
1	10	0	1
2	50	0	1
3	10	1	1
4	50	1	1
5	10	0	0,5
6	50	0	0,5
7	10	1	0,5
8	50	1	0,5

Результаты предварительных численных экспериментов позволили сделать вывод о том, что при выбранных технологических параметрах и уровнях действующих переменных крупнопористых каркасов три из четырех исследуемых показателей выходят на стационарные значения на интервале $0 < t \leq 10$ с. Параметр N_n на интервале $0 < t \leq 10$ с выходит на стационарное значение только для части си-

стем, представленных в табл. 3.1. Поэтому зависимости $N_n(t)$ и $N_{n,av}(t)$ приводятся для интервала $0 < t \leq 20$ с. Полная динамика исследуемых параметров каркасов для системы № 1 представлена на рис. 3.12...3.15.

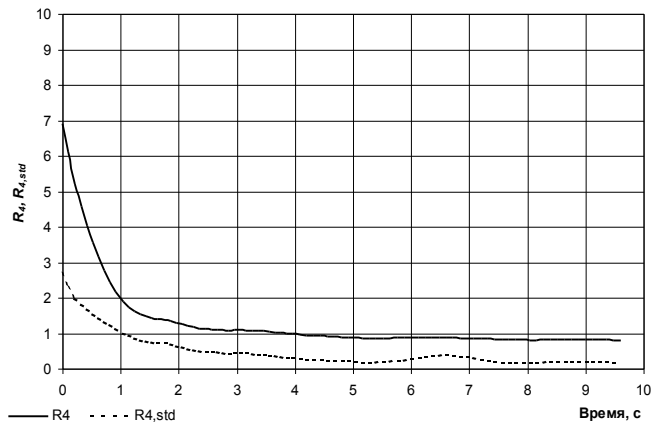


Рис. 3.12. Динамика изменения
характерного расстояния

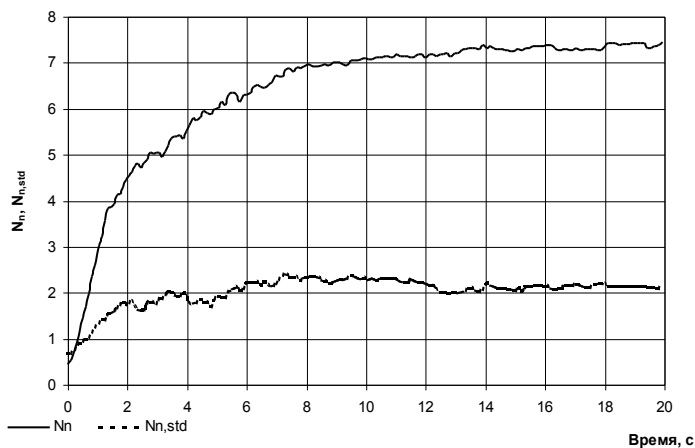


Рис. 3.13. Динамика изменения
координационного числа

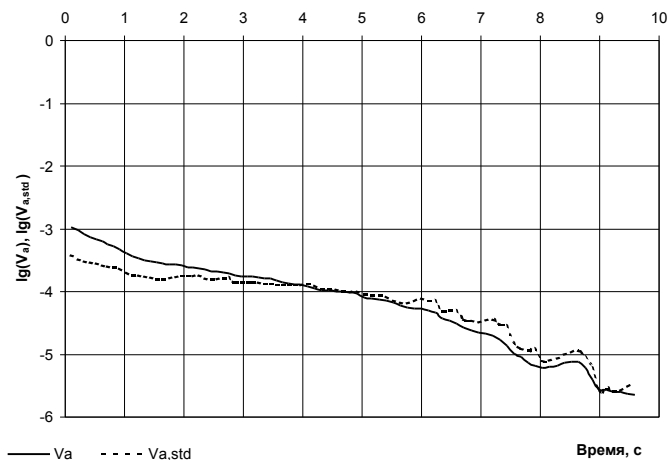


Рис. 3.14. Динамика изменения логарифма средней скорости частиц

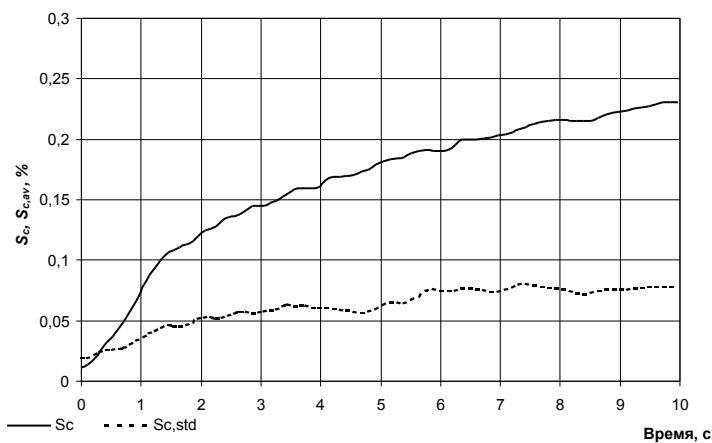


Рис. 3.15. Динамика изменения площади перекрытия клеевых слоев

Анализ представленных результатов показывает, что в исследуемой области факторного пространства (переменных (η_g, A_v, d_g)) прослеживается существенное влияние входных переменных на динамику изменения и на установившиеся значения показателей круп-

нопористых каркасов, в то время как вид зависимостей $R_4(t)$, $N_n(t)$ и $S_c(t)$ не претерпевает качественных изменений.

На основе смоделированных временных зависимостей построены полиномиальные модели показателей $R_4(10)$, $N_n(20)$, $\Delta N_n = N_n(20) - N_n(10)$ и $S_c(10)$. Построение осуществлялось на плоскости факторов (η_g, A_v) .

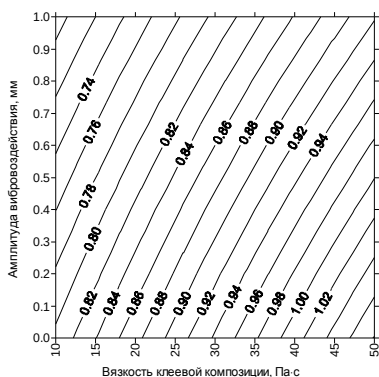
Модели для $d_g = 1$ мм:

$$\begin{aligned} R_4 &= 0,805 + 1,081\eta_g - 0,1005A_v - 0,00125\eta_g A_v, \\ N_n &= 7,87 - 0,042\eta_g + 0,144A_v + 0,0056\eta_g A_v, \\ \Delta N_n &= 0,275 + 0,0075\eta_g - 0,0625A_v + 0,00375\eta_g A_v, \\ S_c &= 0,25 - 0,00213\eta_g + 0,0212A_v. \end{aligned}$$

Модели для $d_g = 0,5$ мм:

$$\begin{aligned} R_4 &= 0,68193 + 0,0035175\eta_g - 0,10618A_v - 0,0003825\eta_g A_v, \\ N_n &= 6,86 - 0,018\eta_g + 0,325A_v + 0,0005\eta_g A_v, \\ \Delta N_n &= -0,045 + 0,0205\eta_g + 0,13A_v - 0,009\eta_g A_v, \\ S_c &= 0,12565 - 0,000475\eta_g + 0,15217A_v - 0,0023275\eta_g A_v. \end{aligned}$$

На рис. 3.16...3.23 приведены линии равного уровня показателей $R_4(10)$, $N_n(20)$, $\Delta N_n = N_n(20) - N_n(10)$ и $S_c(10)$



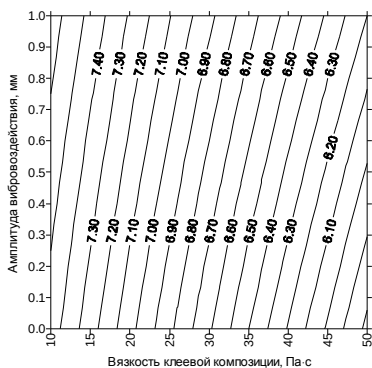


Рис. 3.18. Координационное число, $t = 20$ с, системы 1...4

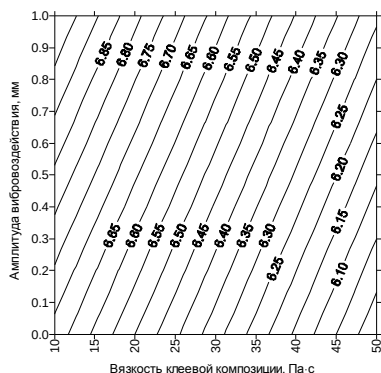


Рис. 3.19. Координационное число, $t = 20$ с, системы 5...8

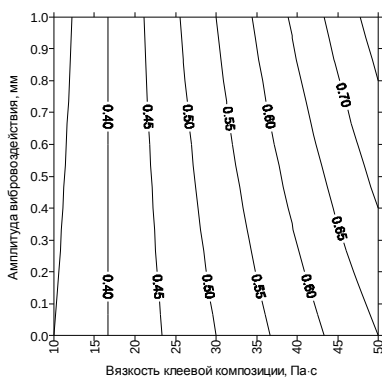


Рис. 3.20. Приращение координационного числа для $10 < t \leq 20$ с, системы 1...4

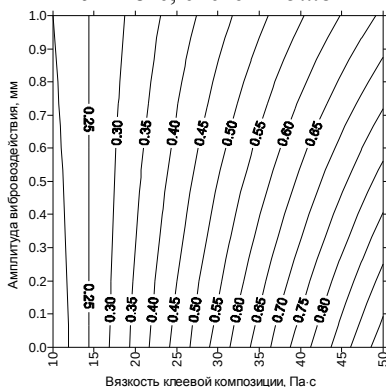


Рис. 3.21. Приращение координационного числа для $10 < t \leq 20$ с, системы 5...8

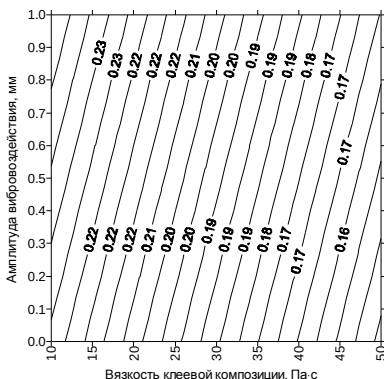


Рис. 3.22. Относительная площадь контакта, $t = 10$ с, системы 1...4

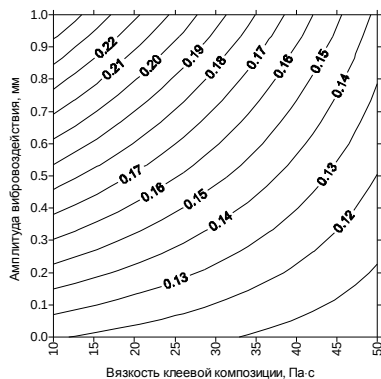


Рис. 3.23. Относительная площадь контакта, $t = 10$ с, системы 5...8

Как следует из представленных результатов моделирования, при отсутствии вибровоздействия время выхода характерного расстояния на установившиеся значения при увеличении вязкости клеевой композиции от 10 до 50 Па·с возрастает от 4 до 10 с. Уменьшение характерного расстояния сопровождается закономерным возрастанием координационного числа. Для каркаса с маловязкой клеевой композицией за 10...14 с достигается значение $N_n \approx 7,3$ (соответствует укладке, промежуточной между кубической и шахматной); на интервале $14 < t \leq 20$ с это значение сохраняется приблизительно постоянным. Увеличение вязкости клеевой композиции до $\eta_g = 50$ Па·с заметно снижает как скорость роста, так и установившееся значение координационного числа, которое для системы № 2 не превышает 6 (реализуется только кубическая укладка). В моменты выхода координационных чисел систем № 1 и № 2 на стационарные значения средние скорости частиц в системах различаются на порядок: $v_{av}(10) \sim 10^{-4}$ м/с для системы № 1 и $v_{av}(10) \sim 10^{-5}$ м/с для системы № 3; процесс формирования каркаса при высокой вязкости клеевой композиции продолжается при таких значениях скоростей частиц, которые соответствуют уже сформировавшемуся каркасу с клеевой композицией малой вязкости. Скорость роста относительной площади контакта также снижается вместе с увеличением вязкости клеевой композиции. Данный показатель для системы № 1 достигает значения $S_c(10) = 2,3 \%$, в то время как для системы № 2 он не превышает $S_c(10) = 1,5 \%$.

Вибровоздействие на формирующийся каркас влечет за собой увеличение скорости роста параметров $R_4(t)$, $N_n(t)$ и $S_c(t)$. Для системы № 1 характерное расстояние уменьшается до 1 мм за время $0 < t \leq 4$ с (см. рис. 3.13), а при вибрационном воздействии этот интервал сокращается более чем вдвое ($0 < t \leq 1,5$ с). Время достижения соответствующего кубической упаковке координационного числа для системы № 1 составляет 4,5 с, а для системы № 3 – менее 3 с.

Фрагменты сформировавшихся каркасов для систем №1 и № 3 показаны на рис. 3.24 и 3.25.

Для систем № 1 и № 5 нижний предел средней скорости частиц составляет $v_{av} \sim 10^{-5}$ м/с. Для систем № 3 и № 7, подвергающихся вибровоздействию, $v_{av} \sim 10^{-4}$ м/с; подвод в систему энергии извне сопровождается интенсификацией процессов структурообразования, в особенности для каркасов с малой вязкостью ($\eta_g = 10$ Па·с) клеевой композиции

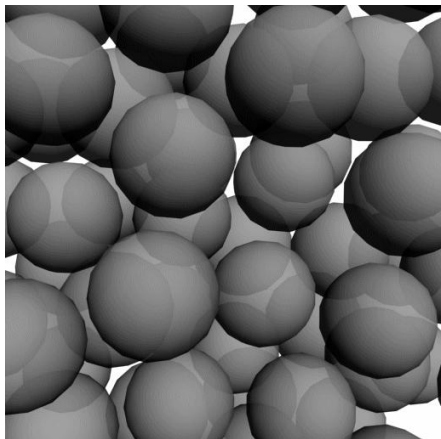


Рис. 3.24. Фрагмент каркаса, сформировавшегося при отсутствии вибровоздействия

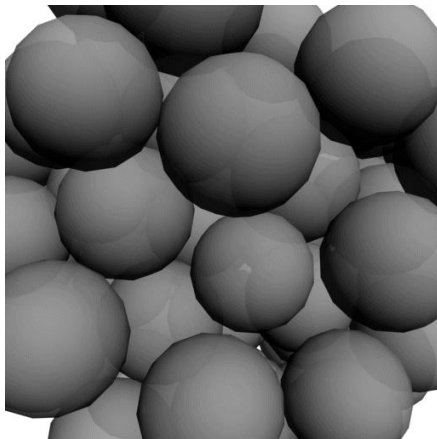


Рис. 3.25. Фрагмент каркаса, сформировавшегося при вибровоздействии

Уменьшение толщины слоя клеевой композиции до значения $d_g = 0,5$ мм (системы № 5...№ 8) сопровождается закономерным уменьшением площади перекрытия контактных слоев. Для системы № 1 этот показатель через 6 с достигает значения $S_c(6) = 2\%$, причем имеет место монотонное увеличение S_c на интервале $6 < t \leq 10$ с. В то же время для системы № 5 значение $S_c(6) = 1,2\%$ совпадает с установившимся. Соотношение установившихся площадей свидетельствует о том, что для получения каркаса с приемлемой структурной прочностью при размерах частиц каркаса 8...10 мм толщина слоя клеевой композиции должна составлять не менее 1 мм.

В ряде случаев целесообразно изготовление металлических каркасов (свинцовая дробь, плотность $\rho = 11340$ кг/м³). Моделирование структурообразования таких каркасов выполнено для систем № 9 и № 10, параметры которых: $\eta_g = 10$ Па·с, $d_g = 0,5$ мм. Формирование системы № 2 протекало в условиях вибровоздействия с амплитудой $A_v = 1$ мм. Временные зависимости параметров $R_4(t)$, $N_n(t)$, $V_{av}(t)$ и $S_c(t)$ крупнопористого каркаса на основе свинцовой дроби (система 10) приведены на рис. 3.26...3.29.

Сопоставление результатов, полученных для каркасов, изготовленных из заполнителя с плотностью 2800 кг/м³ и 11340 кг/м³, свидетельствует о том, что использование свинцовой дроби позволяет

получить каркасы с более плотной упаковкой частиц. Установившееся значение координационного числа для системы № 9 составляет $N_n = 7$, что превышает значение $N_n = 6,7$ этого показателя для каркаса на основе заполнителя с плотностью 2800 кг/м^3 .

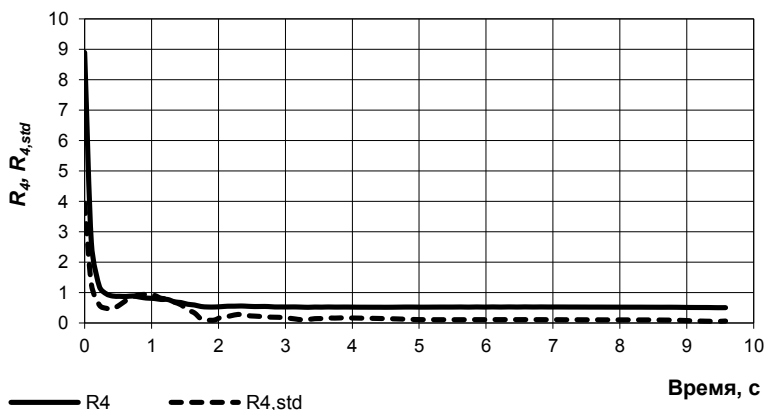


Рис. 3.26. Динамика изменения характерного расстояния (система 10)

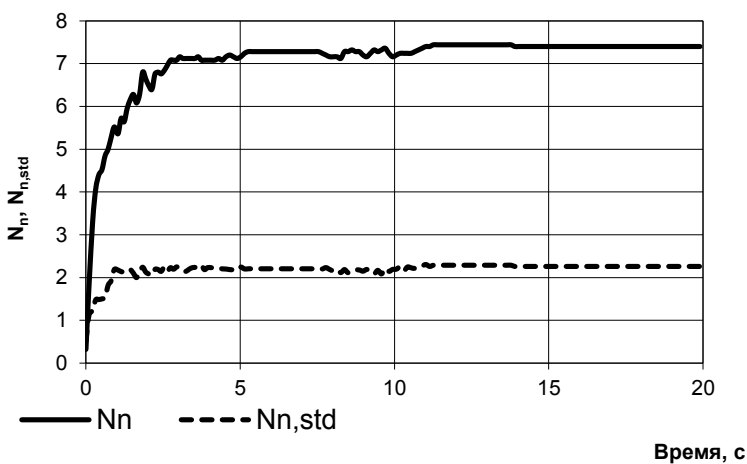


Рис. 3.27. Динамика координационного числа (система 10)

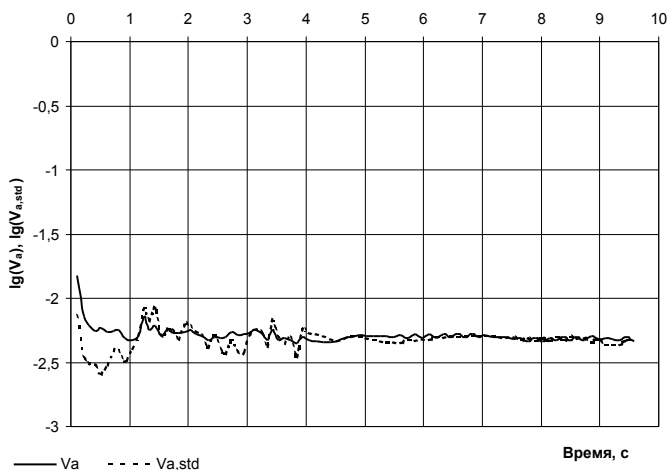


Рис. 3.28. Динамика логарифма средней скорости частиц (система 10)

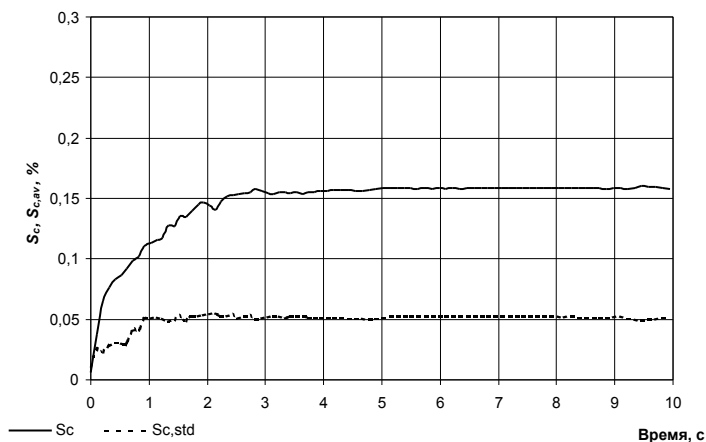


Рис. 3.29. Динамика площади перекрытия клеевых слоев (система 10)

Время выхода координационного числа на стационарное значение для каркаса на основе свинцовой дроби уменьшается до 6 с (по сравнению с 8 с для каркаса на основе заполнителя с плотностью 2800 кг/м^3).

3.6.2. ПРОПИТКА КАРКАСА

Поступление пропиточной композиции в поровые каналы каркаса можно сравнить с фильтрацией вязкой жидкости в пористой среде. Как в каркасе, так и в пористой среде между зернами, вследствие геометрических ограничений, накладываемых формой и расположением зерен относительно друг друга, формируются каналы, по которым перемещается жидкость. Частицы заполнителя имеют неправильную форму, различные размеры; поэтому при теоретическом описании используются упрощенные модели пористой среды, гидравлически эквивалентные моделям естественной среде. Они называются фиктивным грунтом [125]. Обычно он представляется в виде частиц шарообразной формы одинакового диаметра с различным числом контактов, зависящих от местонахождения частиц в пространстве. Очевидно, что теоретическую пористость при укладке шаров можно связать с числом контактов (табл. 3.5) [74].

В зависимости от способа укладки шаров угол θ , образованный между линиями, соединяющими центры соприкасающихся шаров, будет изменяться от 60° до 90° . Тогда, пользуясь геометрическими построениями, можно подсчитать соответствующую плотность упаковки:

$$\rho_0 = \frac{\pi}{6(1 - \cos\theta)\sqrt{1 + 2\cos\theta}}, \quad (3.53)$$

откуда пустотность (%) равна

$$\Pi = 100(1 - \rho_0). \quad (3.54)$$

Однако эксперименты показывают, что невозможно получить фиктивный грунт с координационным числом равным 12 [74]. Как правило, реализуются упаковки, в которых шары имеют в основном 7...9,5 контакта с соседями и только около 25 % шаров имеют 12 контактов. В результате вместо теоретически достижимой пористости 26 % фактическая пористость шаров составляет около 37 %.

Плотность упаковки влияет на геометрические размеры порового пространства, а следовательно, и на пропускную способность каркаса. Для кубической упаковки минимальный диаметр капилляра $d_{\min}$, в котором скорость потока жидкости максимальна:

$$d_{\min} = d(\sqrt{2} - 1). \quad (3.55)$$

Диаметр капилляра d_{ef} с учетом «горловин» по Л.И. Хейфецу и А.В. Неймарку:

$$d_{ef} = \sqrt{\frac{4S'}{\pi}} = d\sqrt{\frac{4}{\pi} - 1}, \quad (3.56)$$

где $S' = d^2 - 4S_c$; S_c – площадь шарового сектора.

Соотношение диаметров d_{ef} и d_{min} :

$$\frac{d_{ef}}{d_{min}} = \frac{\sqrt{\frac{4}{\pi} - 1}}{\sqrt{2} - 1} = 1,262, \quad (3.57)$$

то есть примерно в 26,2 % от площади «живого» сечения капилляра будет наблюдаться снижение скорости потока жидкости.

Аналогичные результаты для гексагональной упаковки:

– минимальный диаметр капилляра

$$d_{min} = d \left(\frac{1 - \cos 30^\circ}{\cos 30^\circ} \right); \quad (3.58)$$

– эффективный диаметр капилляра

$$d_{ef} = \sqrt{\frac{4S_c}{\pi}} = d\sqrt{\frac{2}{\pi} - \frac{1}{2}}; \quad (3.59)$$

– соотношение диаметров

$$\frac{d_{eff}}{d_{min}} = \frac{\cos 30^\circ \sqrt{\frac{2}{\pi} - \frac{1}{2}}}{1 - \cos 30^\circ} \approx 2,389. \quad (3.60)$$

Сопоставление выражений (3.57) и (3.60) показывает, что при гексагональной упаковке примерно 140 % сечения относятся на горловины, в которых течение жидкости замедлено.

Таким образом, для создания каркаса, обладающего высокой пропиточной способностью, необходимо обеспечить условия для формирования кубической упаковки зерен заполнителя.

Расплав свинца не содержит дисперсных частиц. Для аналитической оценки параметров его течения по каналам каркасов воспользуемся законом Пуазейля (3.27). Преобразуем (3.27) к виду

$$t = \frac{\eta V \Pi}{2\pi \Delta P d^4}, \quad (3.61)$$

где t – продолжительность пропитки каркаса; Π – пустотность каркаса; V – объем изделия; d – диаметр канала.

Учитывая геометрические особенности зерен заполнителя, обеспечивающие формирование каналов с переменным сечением, будем производить расчет не диаметра капилляра (формулы (3.56) и (3.59)), а гидравлического радиуса канала:

$$D = \frac{2}{3} \frac{\Pi}{1-\Pi} \frac{d_{ef}}{\varphi}, \quad (3.62)$$

здесь φ – коэффициент формы; d_{ef} – эквивалентный диаметр зерна заполнителя

$$d_{ef} = \sqrt{a_1 a_2}, \quad (3.63)$$

где a_i – граничные размеры ячеек сит, определяющие размер фракции.

Длину канала можно вычислить по формуле

$$l = \xi H, \quad (3.64)$$

где ξ – коэффициент извилистости (в первом приближении можно принять $\xi = \pi/2$); H – высота изделия.

Перепад давления на границах изделия ΔP равен:

$$\Delta P = g\rho\Pi H, \quad (3.65)$$

где ρ – плотность пропиточной композиции; g – ускорение свободного падения.

На величину ΔP при течении жидкости в капиллярах оказывают влияние поверхностные явления, описываемые законом Лапласа

$$P = \frac{2\sigma}{r} \cos\theta, \quad (3.66)$$

где θ – краевой угол смачивания; σ – поверхностное натяжение жидкости.

Отсюда с учетом (3.62) найдем перепад давлений:

$$\Delta P = g\rho\Pi H + \frac{6\sigma\varphi}{d_{ef}} \frac{(1-\Pi)}{\Pi} \cos\theta. \quad (3.67)$$

Значения динамической вязкости и поверхностного натяжения термопластов зависит от температуры. Для расплава свинца эти зависимости в диапазоне температур 600...1000°C имеют вид

$$\begin{aligned} \eta &= 16,62T^{-1,365}; \\ \sigma &= 0,3879 + 2 \cdot 10^{-4}T - 2 \cdot 10^{-7}T^2. \end{aligned} \quad (3.68)$$

С применением формул (3.61)...(3.68) определены параметры течения расплава свинца по крупнопористому каркасу. Анализ результатов расчетов при температуре расплава 550 °C ($\eta = 3,96 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\sigma = 0,428$ Н/м) показывает, что поверхностные явления оказывают очевидное влияние на процесс течения расплава: с увеличением краевого угла смачивания наблюдается замедление процесса пропитки каркаса. Однако влияние поверхностных явлений незначительно.

Так, при изменении краевого угла смачивания в диапазоне от 0 до 180° продолжительность пропитки изменяется от 1,66 до 2,05 с. Значительное влияние на продолжительность пропитки оказывают геометрические факторы, а именно: диаметр зерна заполнителя, высота изделия и пустотность зернового слоя. Например, возрастание пустотности с 45 до 55 % ведет к уменьшению времени пропитки более чем в 6 раз, а увеличение высоты изделия в 4 раза приводит к увеличению продолжительности пропитки в 59 раз. Применение заполнителя большей крупности способствует сокращению продолжительности пропитки. Так, если продолжительность пропитки каркаса толщиной 50 мм, изготовленного из заполнителя фракции 2,5...5 мм, составляет 36,5 с, то при замене заполнителя на фракцию 5–10 мм время пропитки уменьшается в 18 раз (до 2,03 с). Аналогичное справедливо и для других типоразмеров изделий.

При использовании численных экспериментов можно отказаться от упрощений, использованных при оценочных расчетах режима пропитки. Численное исследование процесса проводилось для сформировавшегося каркаса системы № 3. Геометрические размеры моделируемой области составляли 50×50×50 мм. Моделирование выполнялось для двух температур 500 и 600°С (соответствующие значения вязкости расплава свинца $\eta = 3,44$ и $\eta = 2,68$ Па·с). Регистрируемыми параметрами являлись:

- модуль средней скорости V_{av} движения расплава в поровом пространстве каркаса;
- отношение площади S частиц каркаса, контактирующей с расплавом, к полной площади S_{Σ} частиц каркаса.

Для нахождения второго параметра исследуемый объем разбивался на элементарные единицы – воксели. Далее для фиксированного расстояния $\Delta = 1 \cdot 10^{-4}$ м определялось множество Ω вокселей, находящихся на расстоянии не более Δ от поверхности любой из границ частиц, представляющих каркас. В процессе расчета в множестве Ω отыскивалось число N вокселей, расположенных на расстоянии не более Δ от любой из частиц, представляющих расплав свинца. Принималось

$$\frac{S}{S_{\Sigma}} = \frac{N}{N_{\Sigma}}, \quad (3.69)$$

где N_{Σ} – число вокселей в множестве Ω .

Результаты моделирования представлены на рис. 3.30...3.33.

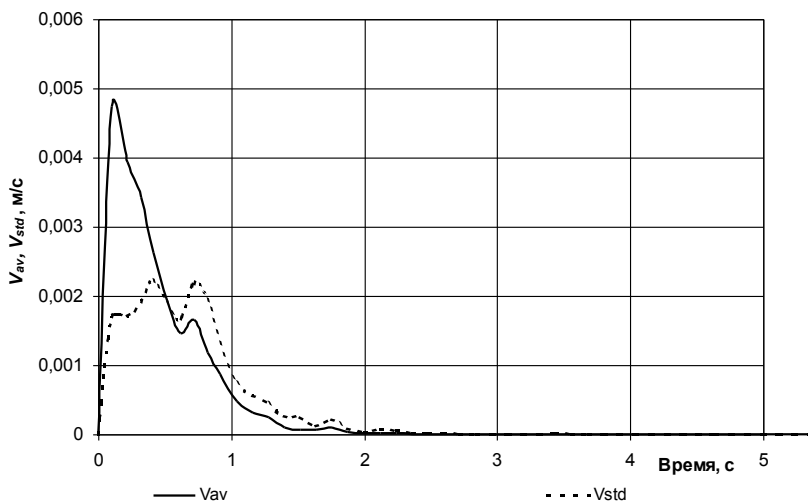


Рис. 3.30. Средняя скорость движения расплава
($\eta = 3,44 \text{ Па}\cdot\text{с}$)

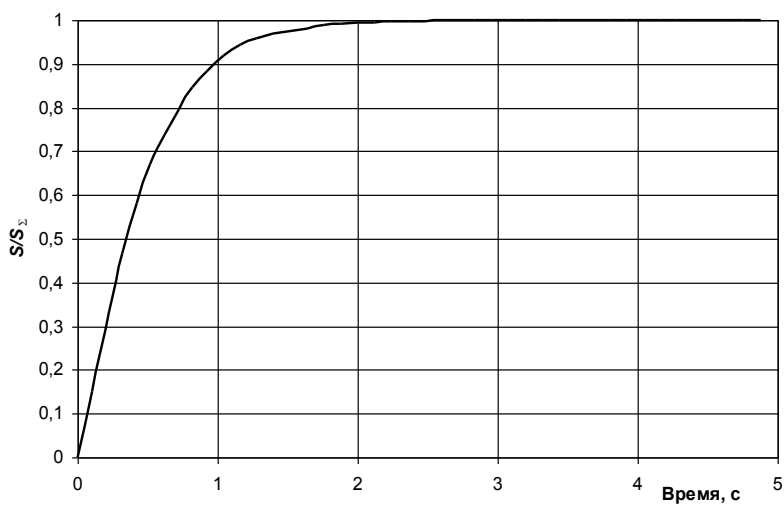


Рис. 3.31. Относительная площадь межфазной границы
($\eta = 3,44 \text{ Па}\cdot\text{с}$)

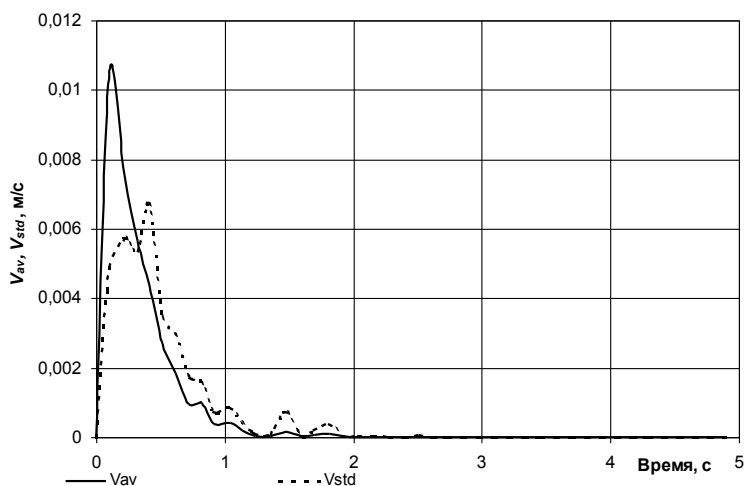


Рис. 3.32. Средняя скорость движения расплава
($\eta = 2,68 \text{ Па}\cdot\text{с}$)

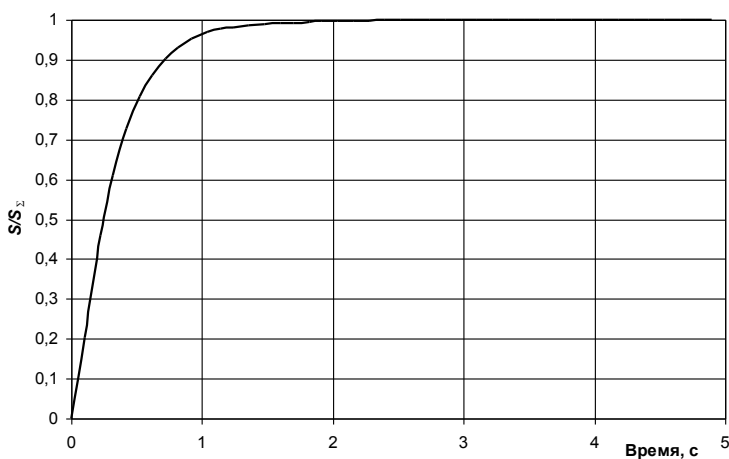


Рис. 3.33. Относительная площадь межфазной границы
($\eta = 2,68 \text{ Па}\cdot\text{с}$)

Результаты численного исследования движения пропиточной композиции согласуются с результатами оценочных расчетов. Характерное время пропитки элемента каркаса размером 50x50x50 мм при температуре расплава 500...600 °C составляет несколько секунд. На начальных стадиях процесса пропитки вязкость оказывает суще-

ственное влияние на скорость движения расплава (максимальная скорость при вязкости $\eta = 2,68$ Па·с превышает в два раза этот показатель при вязкости $\eta = 3,44$ Па·с). Независимо от вязкости расплава через 2 с от начала процесса пропитки практически вся площадь межфазной границы включается в контакт с расплавом свинца. Однако при температуре 500 °С доля включенной в контакт площади возрастает медленнее: через 1 с она составляет 91 %, в то время как при температуре 600 °С этот показатель равен 97 %.

В целом, результаты аналитического и численного исследования свидетельствуют о том, что каркасы, изготовленные из заполнителя фракции 5...10 мм, при пустотности каркаса 50...55 % и высоте изделия 50...100 мм, даже при несмачивании поверхности заполнителя, будут обладать хорошей пропиточной способностью. Последнее подтверждается результатами визуального осмотра образцов металлобетона (рис. 3.34, 3.35).

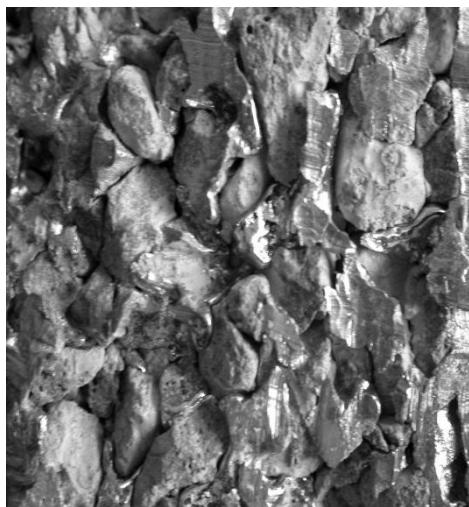


Рис. 3.34. Скол образца вариатропно-каркасного металлобетона

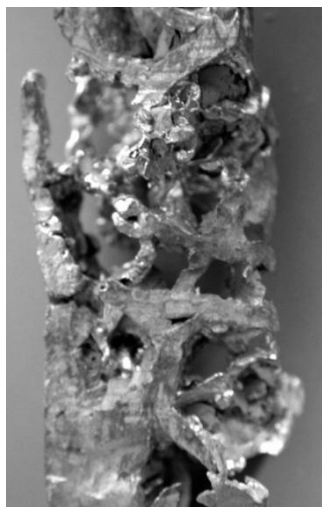


Рис. 3.35. Структура порового пространства металлобетона

Структура на сколе каркасного металлобетона является однородной (рис. 3.34), свинец полностью обволакивает зерна заполнителя (рис. 3.35), что свидетельствует о полном заполнении металлом порового пространства каркаса.

3.6.3. ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА СТАДИИ ОХЛАЖДЕНИЯ

При охлаждении изделия из металлобетона из-за различных коэффициентов температурного расширения, модулей упругости свинцовой матрицы и зерен заполнителей, а также теплофизических свойств компонентов возникают внутренние напряжения. Эти напряжения, суммируясь с напряжениями от эксплуатационных воздействий и нагрузок, могут быть причиной снижения физико-механических свойств материала. Учет возникающих в структуре материала напряжений особенно важен при проектировании композитов защитного назначения, так как к таким материалам предъявляются повышенные требования по трещиностойкости, непроницаемости, массопоглощению.

Проведем оценку влияния соотношения модулей упругости заполнителя E_{cf} и матрицы E_m , а также степени наполнения материала (определяющей толщину прослойки вяжущего h) на величину и характер изменения внутренних напряжений в радиальном и тангенциальном направлениях. В качестве модели принята структурная ячейка композиционного материала в виде сферического зерна, заключенного в твердеющую матрицу. Внутренние напряжения в металлобетоне вариативно-каркасной структуры возникают вследствие различных коэффициентов линейного температурного расширения и модулей упругости компонентов при изменении температуры или при возникновении усадки:

$$\Delta\varepsilon \pm \left[\frac{\sigma_t}{E_m} \cdot (1 - \mu_m) + \frac{\mu_m \cdot \sigma_r}{E_m} + \frac{P}{E_{cf}} \cdot (1 - \mu_{cf}) \right] = 0, \quad (3.70)$$

где σ_r , σ_t – внутренние напряжения в радиальном и тангенциальном направлениях; μ_{cf} , μ_m – коэффициенты Пуассона зерна и матрицы; E_{cf} , E_m – модули упругости заполнителя и матрицы; $\Delta\varepsilon$ – разность деформаций; P – давление, возникающее на границе раздела фаз.

Значения внутренних напряжений в радиальном и тангенциальном направлениях:

$$\sigma_r = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \left(1 - \frac{\nu_f}{\eta}\right)}{\frac{1}{2E_m} \cdot \left[\left(2 \frac{\nu_f}{\eta} + 1\right) - \mu_m \left(4 \frac{\nu_f}{\eta} - 1\right) \right] + \frac{1}{E_3} \cdot \left(1 - \frac{\nu_f}{\eta}\right) \cdot (1 - 2\mu_3)}; \quad (3.71)$$

$$\sigma_t = \frac{-\Delta\varepsilon \cdot \left(2 \frac{v_f}{\eta} + 1\right)}{\frac{1}{E_m} \cdot \left[\left(2 \frac{v_f}{\eta} + 1\right) - \mu_m \left(4 \frac{v_f}{\eta} - 1\right) \right] + \frac{2}{E_3} \cdot \left(1 - \frac{v_f}{\eta}\right) \cdot (1 - 2\mu_3)}, \quad (3.72)$$

где v_f – объемная степень наполнения материала; η – максимальная плотность упаковки частиц наполнителя в объеме композита.

Результаты расчетов представлены на рис. 3.36 и 3.37.

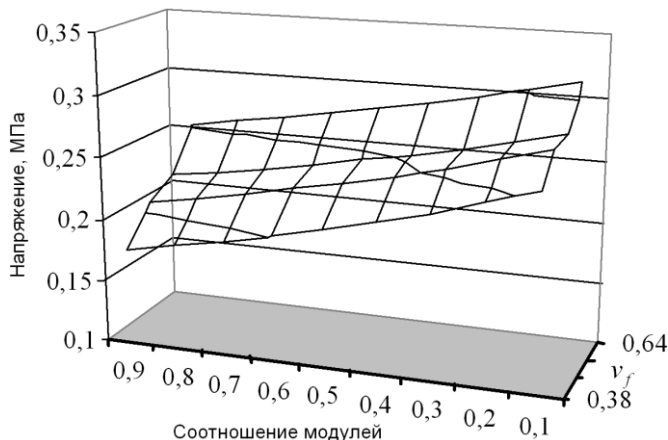


Рис. 3.36. Зависимость внутренних напряжений в тангенциальном направлении от v_f и соотношения модулей упругости фаз

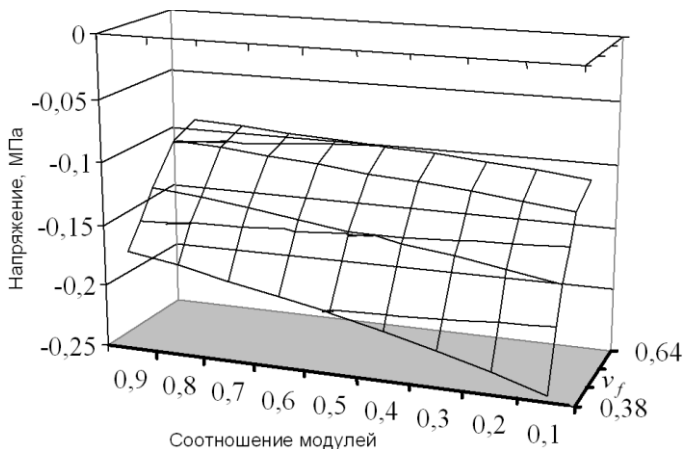


Рис. 3.37. Зависимость внутренних напряжений радиальном направлении от v_f и соотношения модулей упругости фаз

Из представленных результатов следует, что матрица испытывает как сжимающие, так и растягивающие напряжения. На величину этих напряжений значительное влияние оказывают модули упругости матрицы и заполнителя, их соотношение, а также степень наполнения материала. Увеличение модуля упругости заполнителя (уменьшение соотношения E_m/E_{cf}) приводит к росту внутренних напряжений в композите.

При изменении степени наполнения материала зависимость напряжений в радиальном и тангенциальном направлениях имеет различный характер: внутренние напряжения в тангенциальном направлении увеличиваются, а в радиальном – уменьшаются. Анализ уровня внутренних напряжений показывает, что их величина значительно меньше прочности на разрыв свинца (14...18 МПа). Это позволяет прогнозировать формирование металлобетона вариативно-каркасной структуры без горячих трещин.

3.6.4. РАДИАЦИОННЫЙ РАЗОГРЕВ

Как известно, под действием ионизирующего излучения происходят структурные изменения в материале, которые сопровождаются его разогревом [126]. Количество выделившегося тепла зависит от поглощенной дозы ионизирующего излучения, которая, в свою очередь, определяется активностью источника, расстоянием от источника до слоя защиты, энергией квантов излучения, теплофизическими и радиационно-защитными свойствами материала защиты, продолжительностью облучения, тепловым режимом работы конструкции защиты и т.д.

Анализ научно-технической литературы показал, что в открытой печати нет работ, посвященных исследованию разогрева металлобетонных вариативно-каркасной структуры под действием ионизирующих излучений. В работе [126] представлена модель для определения величины разогрева радиационно-защитных серных материалов в зависимости от индивидуальных характеристик источника излучения и различных рецептурных и эксплуатационных факторов. Величина радиационного разогрева композиционного материала может быть определена из соотношения

$$T = T_c + \frac{A_0 e_0}{4\pi R^2 \alpha} \left(1 - e^{-\mu x} \right) \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{c_m} \frac{x^p}{p}} \right), \quad (3.73)$$

где A_0 – активность источника; e_0 – усредненное значение энергии γ -квантов; μ – коэффициент линейного ослабления γ -излучения ма-

териалом защитного слоя; x – толщина защитного слоя; R – расстояние между слоем защиты и источником; T_c – температура окружающей среды; c_m – теплоемкость материала; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – средняя плотность материала; α – коэффициент теплоотдачи; t – продолжительность облучения.

Результаты аналитического исследования радиационного разогрева приведены в табл. 3.2. При расчете приняты следующие значения: $h = 50$ мм, $R = 1$ м.

Представленные результаты свидетельствуют, что радиационный разогрев материала можно регулировать тепловым режимом работы конструкции. Так как радиационно-защитные металлобетоны ватропно-каркасной структуры на основе свинца нежелательно нагревать выше 300°C , то при активности источника более 10^{17} Бк необходимо проводить принудительное охлаждение конструкции.

Таблица 3.2

Результаты аналитического исследования радиационного разогрева

Активность источника, Бк	Температура разогрева ΔT , $^\circ\text{C}$		
	Коэффициент теплоотдачи, $\text{Дж}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$		
	1,0	5,0	10,0
10^{13}	0,08	0,02	0,01
10^{14}	0,86	0,17	0,09
10^{15}	8,62	1,72	0,86
10^{16}	86,2	17,2	8,62
10^{17}	862,1	172,4	86,2

Соотношение (3.73) непригодно для отыскания температурных полей в гетерогенном материале. Последняя задача может быть решена численно. Моделью процесса в каждой подобласти непрерывности функций $\mu(x, y)$, $c_m(x, y)$ и $\rho(x, y)$ является уравнение (3.37), дополненное слагаемым, отражающим ненулевую плотность мощности внутренних источников тепла (обусловлено поглощением излучения в материале). Краевые условия на линиях разрыва функций $\mu(x, y)$, $c_m(x, y)$ и $\rho(x, y)$ выражают постоянство тепловых потоков.

Численное моделирование динамики изменения температурного поля выполнено для элемента металлобетона, представляющего собой сферическое зерно (радиус 0,01 м) ферроборового шлака, окруженное свинцом (размер расчетной области $0,05 \times 0,05 \times 0,05$ мм). Активность источника равна 10^{16} Бк, расстояние до источника 1 м.

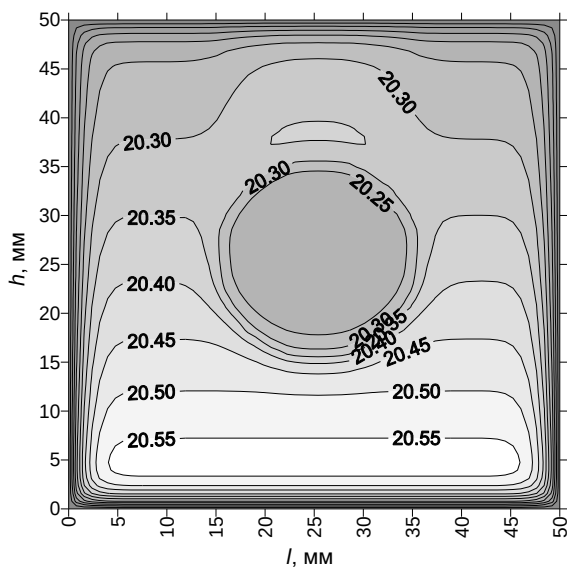


Рис. 3.38. Распределение температур в элементе композита,
 $t = 0,3$ мин

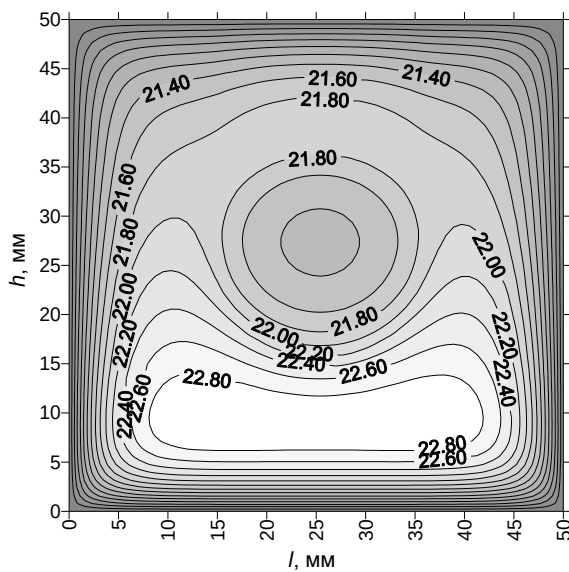


Рис. 3.39. Распределение температур в элементе композита,
 $t = 2$ мин

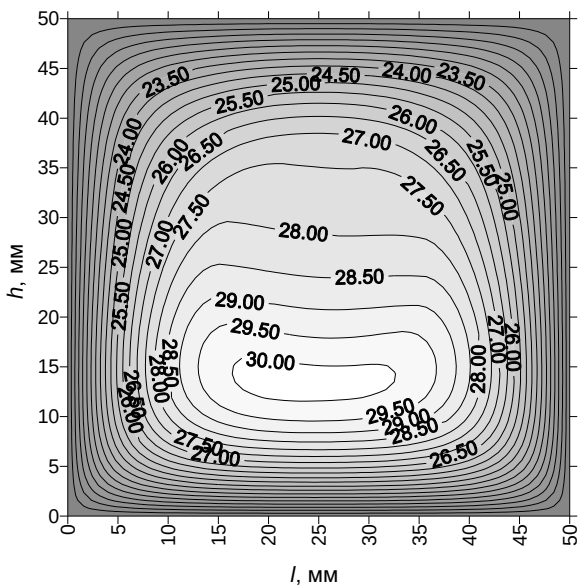


Рис. 3.40. Распределение температур в элементе композита,
 $t = 10$ мин

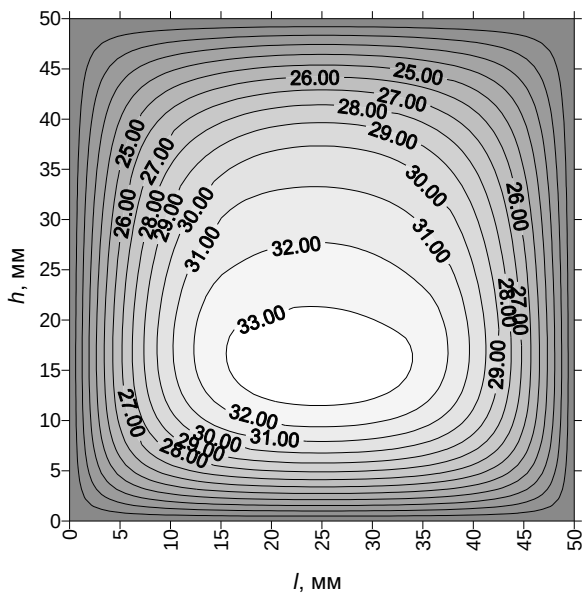


Рис. 3.41. Распределение температур в элементе композита,
 $t = 30$ мин

Начальная температура расчетной области равна $T = 20^{\circ}\text{C}$. Температура на границах расчетной области фиксирована на уровне $T = 20^{\circ}\text{C}$; выбранное краевое условие определяет коэффициент теплоотдачи, пропорциональный температуре (что соответствует принудительному охлаждению конструкции). Изолинии температуры (для времени $t = 0,3; 2; 10$ и 30 мин) приведены на рис. 3.38...3.41 (облучаемой стороной является нижнее ребро).

Время $t = 30$ мин соответствует полю температур, близкому к установившемуся состоянию. Результаты численного исследования температурных полей согласуются с приведенной выше аналитической оценкой величины радиационного разогрева.

Проведенные исследования показывают, что радиационно-защитные металлобетоны вариативно-каркасной структуры целесообразно использовать для облицовки ограждающих конструкций могильников, бункеров и хранилищ радиоактивных отходов, активность которых не более 10^{17} Бк.

4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРКАСОВ

4.1. СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ И ПУСТОТНОСТЬ

Выше было показано, что соотношение геометрических размеров изделия и зерна заполнителя оказывает значительное влияние на плотность упаковки частиц, а, следовательно, и на физико-механические свойства каркасов.

Анализ результатов исследования влияния соотношения геометрических размеров изделия и диаметра свинцовой дроби на насыпную плотность и пустотность засыпки указывает на правильность теоретических расчетов (рис. 4.1 и 4.2).

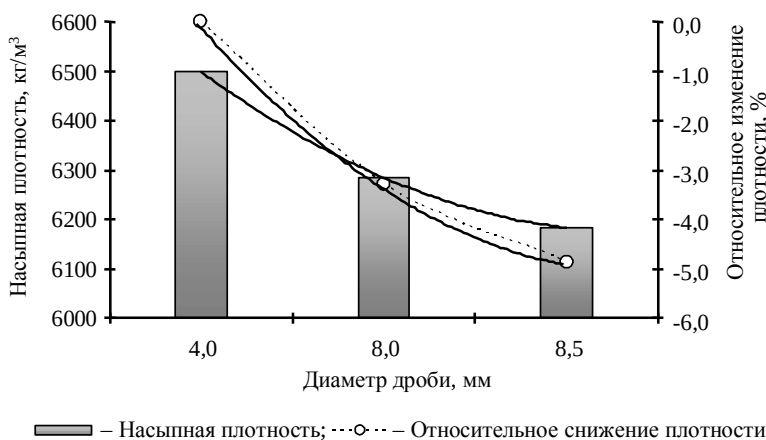


Рис. 4.1. Зависимость насыпной плотности зернового слоя от диаметра свинцовой дроби

Математическая обработка экспериментальных данных показывает, что зависимости $\rho_b = f(d_{cf})$, $\delta = f(d_{cf})$, $\Pi = f(d_{cf})$ и $V_s = f(d_{cf})$ описываются функциями вида:

$$\rho_b = 56,14d_{cf}^2 - 382,72d_{cf} + 6824,9;$$

$$\delta = 0,86d_{cf}^2 - 5,89d_{cf} + 5,03;$$

$$\Pi = -0,49d_{cf}^2 + 3,37d_{cf} + 39,82;$$

$$V_s = 0,49d_{cf}^2 - 3,37d_{cf} + 60,18,$$

где ρ_b — насыпная плотность, кг/м³; δ — относительное снижение плотности, %; Π — пустотность, %; V_s — объемная доля твердой фазы, %.

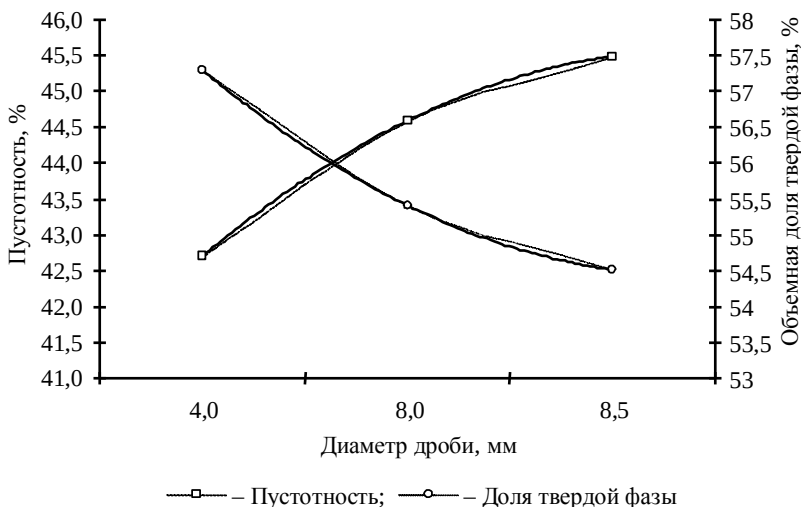


Рис. 4.2. Зависимость пустотности зернового слоя от диаметра свинцовой дробы

Из рис. 4.1 и 4.2 видно, что с увеличением диаметра дробы с 4 до 8,5 мм насыпная плотность уменьшается с 6498 ($V_s = 57,3\%$) до 6182 ($V_s = 54,5\%$) кг/м^3 . Однако при этом относительное снижение насыпной плотности не превышает 5 %. Очевидно, что пустотность смеси возрастает: при увеличении диаметра дробы с 4 до 8,5 мм пустотность изменяется с 42,7 % до 45,5 %, то есть увеличивается только на 2,8 %. При этом диаметр каналов d_k увеличивается пропорционально изменению диаметра дробы:

– для кубической упаковки

$$d_k = d_{cf}(\sqrt{2} - 1);$$

– для гексагональной упаковки

$$d_k = d_{cf} \left(\frac{1 - \cos 30^\circ}{\cos 30^\circ} \right).$$

Это значительно повышает фильтрующую способность каркасов и нивелирует отрицательное влияние толщины слоев клеевой композиции вокруг зерен дробы.

Отклонение в значениях пустотности от базовых, присущих кубической и гексагональной упаковкам, указывает на формирование структуры зернового слоя со смешанным типом упаковки. Предполагая, что в подобном зерновом слое присутствуют структуры с ку-

бическим и гексагональным типом упаковки (двухструктурная модель), можно вычислить объемные доли каждой структуры. Для этого запишем:

$$\varepsilon = \varepsilon_c v_c + \varepsilon_h v_h, \quad v_c + v_h = 1,$$

где v_c , v_h – соответственно, объемная доля структуры с кубическим и гексагональным типом упаковки; ε_c , ε_h – базовые пустотности (для кубической упаковки $\varepsilon_c = 0,48$, для гексагональной упаковки $\varepsilon_h = 0,26$).

Результаты расчетов при $\alpha = 1 - \varepsilon = \pi / \left(6(1 - \cos \alpha) \sqrt{1 + 2 \cos \alpha} \right)$ приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты расчетов

Диаметр дробы, мм	Угол α , град.	Объемная доля структуры	
		с кубической упаковкой	с гексагональной упаковкой
4,0	75,06	0,77	0,23
8,0	78,22	0,86	0,14
8,5	80,18	0,90	0,10

Анализ указанной таблицы показывает, что с увеличением диаметра дробы значения угла α смещаются в область больших значений. При этом наблюдается очевидное увеличение объемной доли структуры с кубическим типом упаковки зерен. Кроме того, можно констатировать, что в области исследованных габаритных размеров изделий и диаметров свинцовой дробы формируются зерновые слои с преобладающей долей структуры, имеющей кубический тип упаковки (рис. 4.3).

Из рис. 4.3 видно, что свинцовая дробь равномерно располагается по сечению изделия. Количество контактов между зернами в среднем равно шести, что соответствует кубическому типу упаковки шаров.

Таким образом, учитывая полученные результаты для изготовления каркасов радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры, целесообразно использовать свинцовую дробь с диаметром 8...8,5 мм.

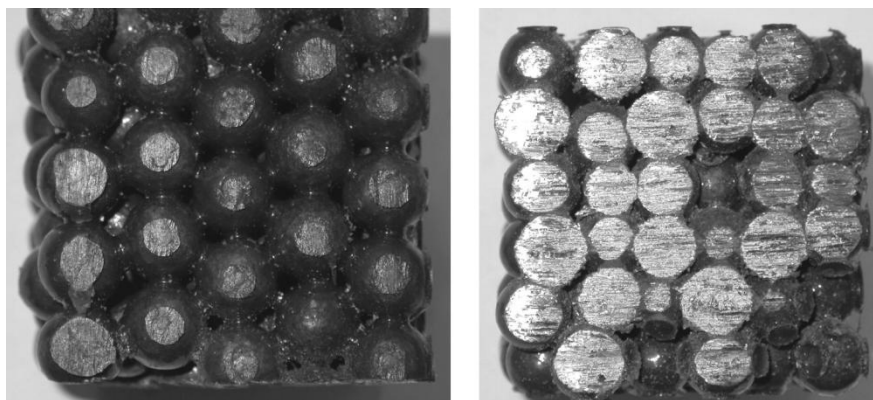


Рис. 4.3. Фотографии каркасов из свинцовой дроби

Клеевая композиция (эпоксидный клей на основе смолы ЭД-20) увеличивает среднюю плотность каркасов (рис. 4.4), что можно объяснить замещением части объема, занимаемого воздухом, клеем.

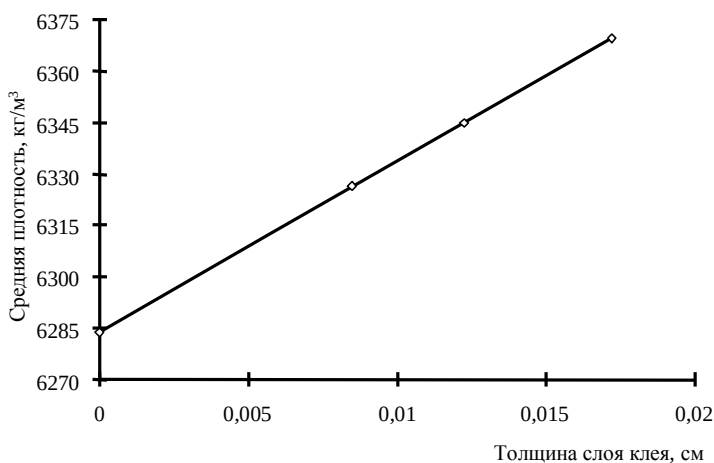


Рис. 4.4. Зависимость средней плотности ρ_{fr} каркасов из свинцовой дроби с диаметром 8 мм от толщины клеевой композиции

Математическая обработка экспериментальных данных (рис. 4.4) показывает, что зависимость $\rho_{fr} = f(h_{gl})$ описывается линейной функцией

$$\rho_{fr} = 6284,0 + 4987,1h_{gl},$$

где h_{gl} – толщина слоя.

Клеевая композиция раздвигает свинцовую дробь (табл. 4.2, рис. 4.5). Толщина клеевой композиции варьируется в диапазоне 85...172 мкм, а величина раздвижки зерен – 18...54 мкм, т. е. в 1,6...9,6 раз меньше.

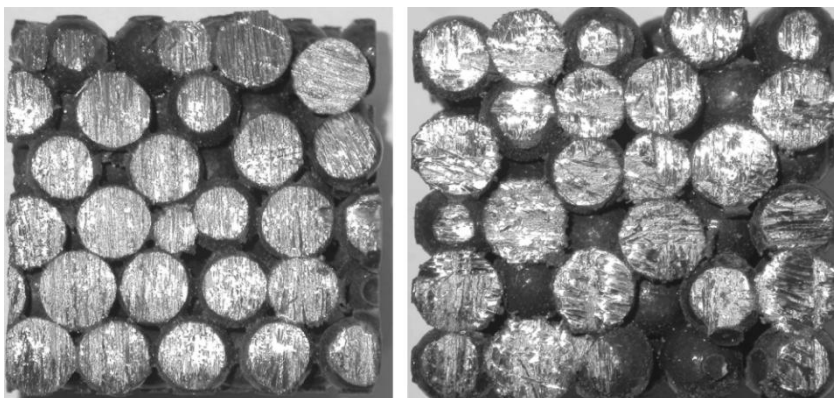


Рис. 4.5. Фотографии каркасов из свинцовой дроби

Таблица 4.2

Результаты экспериментальных исследований

Количество клея, % от массы дроби	Средняя плотность каркаса, кг/м ³ , и коэффициент вариации, %	Толщина слоя клеевой композиции, мкм	Объемная доля клеевой композиции
1,36	6369,7 ± 2,5	172	0,114
0,97	6345,0 ± 2,8	122	0,084
0,67	6326,3 ± 2,6	85	0,060

4.2. ПРОПИТОЧНАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРКАСОВ

Получение каркасного композита, соответствующего показателям качества, во многом зависит от степени заполнения пустот каркаса пропиточной композицией. Заполнение пустот каркаса (пропитка каркаса) пропиточной композицией можно рассматривать как типичную задачу гидродинамики, а именно: течение жидкости через слои зернового материала. Такой подход позволяет использовать математический аппарат, использованный для решения указанных задач в п. 3.6.2.

При движении жидкости (пропиточной композиции) через пористый слой, образованный зернами заполнителя (крупнопористого каркаса), возникает сопротивление течению, которое подчиняется закону Дарси – Вейсбаха

$$\frac{\Delta P_g}{\rho} = \lambda_z \frac{L}{D_e} \frac{u_z^2}{2g}, \quad (4.1)$$

где ΔP_g – понижение давления при течении (сопротивление); ρ – плотность жидкости (пропиточной композиции); D_e – эквивалентный диаметр каналов; L – высота зернистого слоя (каркаса); u_z – линейная скорость течения в каналах; λ_z – коэффициент сопротивления, зависящий от числа Рейнольдса,

$$\lambda_z = k_1 \left(\frac{D_e u_z \rho}{\mu g} \right)^{n-1}; \quad (4.2)$$

здесь μ – динамическая вязкость жидкости (пропиточной композиции); k_1 , n – константы (для ламинарного течения $n = 1$, для турбулентного – $1 < n < 2$).

Подставляя выражение (4.2) в формулу (4.1), получим:

$$\Delta P_g = k_1 \frac{D_e^{n-2}}{2g^{n-2}} \frac{(u_z \rho)^n}{\mu^{n-1}} L. \quad (4.3)$$

Однако закон Дарси – Вейсбаха учитывает только кинетические особенности течения жидкости по каналам без учета поверхностных явлений, возникающих на границе «жидкость – поверхность зерна заполнителя». Эти явления оказывают влияние на кинетику течения. Такое дополнительное сопротивление подчиняется закону Лапласа

$$\Delta P_l = \frac{2\sigma}{r} \cos\theta, \quad (4.4)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; r – радиус канала; θ – краевой угол смачивания.

С учетом последнего выражения сопротивление течению жидкости (пропиточной композиции) по зернистому слою (каркасу) равно:

$$\Delta P = \Delta P_g + \Delta P_l. \quad (4.5)$$

Знак «+» принят из анализа изменения $\cos(\theta) = f(\theta)$: в области $0 < \theta < 90^\circ$ $\cos(\theta) > 0$, при этом лапласовское давление способствует течению жидкости, а в области $90 < \theta < 180^\circ$ – $\cos(\theta) < 0$ и, следовательно, течение замедляется.

Уравнение (4.1) преобразуем с учетом многочисленных экспериментальных данных, полученных при изучении ламинарного течения жидкости через слой зернистого материала [127], к виду

$$\Delta P_g = \frac{400}{\text{Re}} \frac{L}{D_e} \frac{u_z^2}{2g}, \quad (4.6)$$

где Re – модифицированное число Рейнольдса, вычисляемое по формуле

$$\text{Re} = \frac{ud_{cf}\rho}{\mu g}, \quad (4.7)$$

здесь u – линейная скорость потока; d_{cf} – диаметр зерна заполнителя; для частиц несферической формы определяется эквивалентный диаметр

$$d_{cf} = \sqrt{a_1 a_2}, \quad (4.8)$$

где a_1, a_2 – размер сит, на которых проведена классификация зернового материала.

Линейная скорость потока u и скорость движения жидкости в каналах u_z взаимосвязаны:

$$u_z = \frac{u}{\varepsilon}, \quad (4.9)$$

где ε – пустотность зернистого слоя.

С учетом выражений (4.7) и (4.9) формулу (4.6) приведем к виду:

$$\Delta P_g = \frac{200}{d_{cf}} \frac{\mu}{\rho} \frac{L}{D_e} \frac{u}{\varepsilon^2}. \quad (4.10)$$

Эквивалентный диаметр каналов равен:

$$D_e = \frac{4V_k}{F_k}, \quad (4.11)$$

где V_k, F_k – соответственно, объем и площадь поверхности каналов.

Предположим, что выбранный канал образован m зернами, каждое из которых имеет объем V_z . Так как часть полного объема V_0 , занятая жидкостью, равна ε , а часть, заполненная зернами, равна $1 - \varepsilon$, то отношение объема жидкости к объему зерен равно $\varepsilon/(1 - \varepsilon)$. Отсюда объем канала, образованного m зернами, равен:

$$V_k = \frac{mV_z\varepsilon}{1 - \varepsilon}. \quad (4.12)$$

Поверхность канала, образованного m зернами, равна:

$$F_k = m\phi F_o, \quad (4.13)$$

где φ – коэффициент формы зерна; F_0 – поверхность шара ($F_0 = \pi d_e^2$).

С учетом $V_z = \frac{\pi}{6} d_e^3$ получим

$$D_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{d_e}{\varphi}. \quad (4.14)$$

Для зерен сферической формы $\varphi = 1$, а $d_e = d_{cf}$, тогда

$$D_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_{cf}. \quad (4.15)$$

Отсюда ΔP_g равно:

$$\Delta P_g = 300 \frac{\mu L u (1-\varepsilon)}{\rho d_{cf}^2 \varepsilon^3}. \quad (4.16)$$

Произведение поперечного сечения зернового слоя F на скорость течения потока в каналах u_z равно объемному расходу жидкости Q , который также можно найти из выражения

$$Q = \frac{V_{art} \varepsilon}{t_{imp}}, \quad (4.17)$$

где t_{imp} – продолжительность пропитки; V_{art} – объем изделия.

Приравняв $Q = F \varepsilon u_z$ к выражению (4.17) с учетом формулы (4.9) и решая относительно u , получим:

$$u = \frac{\varepsilon L}{t_{imp}}. \quad (4.18)$$

С учетом формулы (4.18) гидравлическое сопротивление течению жидкости через зернистый слой равно:

$$\Delta P_g = 300 \frac{\mu L^2}{\rho d_{cf}^2 t_{imp}} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2}. \quad (4.19)$$

Лапласовское давление при использовании формулы (4.14) и замене $r = D_e/2$ равно:

$$\Delta P_l = \frac{6\sigma}{d_{cf}} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cos \theta. \quad (4.20)$$

Суммарное сопротивление течению потока жидкости (пропиточной композиции) через слой зернистого материала (каркаса) равно:

$$\Delta P = 300 \frac{\mu L^2}{\rho d_{cf}^2 t_{imp}} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2} - \frac{6\sigma}{d_3} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cos \theta. \quad (4.21)$$

Вязкость пропиточных композиций, содержащих дисперсные фазы (наполнители), зависит от содержания частиц и их геометрических размеров. Для дисперсных систем с содержанием твердой фазы $v_f < 0,5$ можно принять следующие уравнения:

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{2,5}{2(1 - 1,35v_f)} \right]; \quad (4.22)$$

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 - \sqrt[3]{v_f}}, \quad (4.23)$$

где v_f – объемная доля наполнителя; μ_0 – динамическая вязкость вяжущего (расплава серы).

Анализ уравнений (4.22) и (4.23) показывает, что в области высоких степеней наполнения расхождения в значениях μ незначительны (рис. 4.6).

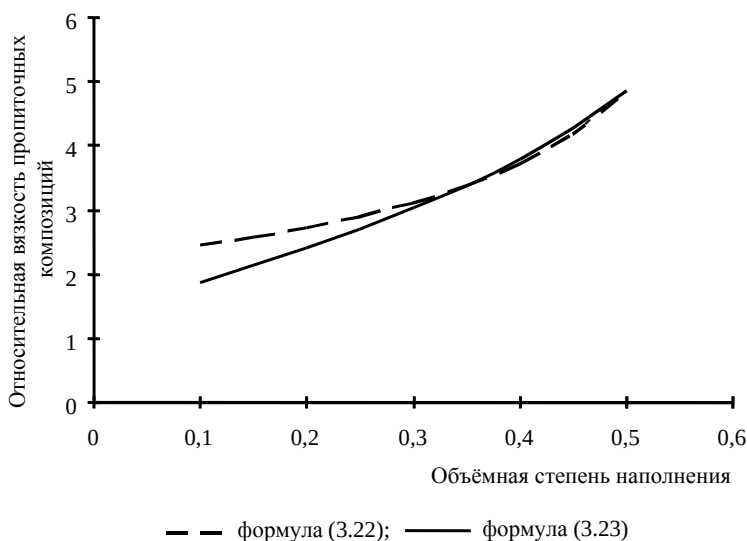


Рис. 4.6. Зависимость динамической вязкости пропиточной композиции от количества наполнителя

Поверхностное натяжение для малонаполненных композиций незначительно зависит от вида и содержания дисперсных частиц, поэтому для предварительных расчетов можно принять

$$\sigma = \sigma_0, \quad (4.24)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение вяжущего вещества.

Как известно, поверхностное натяжение и вязкость термопластов зависят от температуры расплава. Для расплава серы такие зависимости в области температур 120...160 °С имеют вид [128]:

$$\begin{aligned}\mu_o &= 1,325T - 0,0081 ; \\ \sigma_o &= 73,69 - 0,1066T .\end{aligned}\quad (4.25)$$

Пропитка крупнопористого каркаса возможна при выполнении условия

$$P_{in} \geq \Delta P , \quad (4.26)$$

где P_{in} – внешнее давление, создаваемое столбом пропиточной композиции.

Давление столба пропиточной композиции равно:

$$P_{in} = \frac{P}{F} = \varepsilon \rho g L . \quad (4.27)$$

Плотность пропиточной композиции зависит от плотности, количества и температуры компонентов:

$$\rho = (1 - v_f) \rho_s(T) + v_f \rho_f(T) , \quad (4.28)$$

где $\rho_s(T)$, $\rho_f(T)$ – плотность расплава серы и наполнителя, соответственно.

Для расплава серы температурная зависимость плотности (кг/м³) равна (в диапазоне температур 120...160 °С):

$$\rho_s = 1900,8 - 0,816T . \quad (4.29)$$

Зависимость плотности наполнителя от температуры можно представить в виде

$$\rho_f(T) = \frac{\rho_f(T_o)}{[1 + \alpha_f(T - T_o)]^3} , \quad (4.30)$$

где α_f – коэффициент линейного температурного расширения материала наполнителя.

При предположении выполнения условия (4.26) можно вычислить продолжительность пропитки каркаса:

$$t'_{imp} = \frac{300\mu(1-\varepsilon)L^2}{\varepsilon d_{cf} \rho (\varepsilon^2 d_{cf} \rho g L + 6\sigma(1-\varepsilon)\cos\theta)} . \quad (4.31)$$

Результаты расчетов величин ΔP_g , ΔP_l , ΔP , P_{in} и t_{imp} при $\varepsilon = 45\%$, $v_f = 0,4$, $\theta = 45^\circ$, $t_{imp} = 1$ с и температуре 155 °С приведены в табл. 4.3.

Фотографии образцов композитов вариатропно-каркасной структуры, изготовленных из свинцового каркаса (диаметр 8 мм) и серной мастики на ферроборовом шлаке, приведены на рис. 4.7.

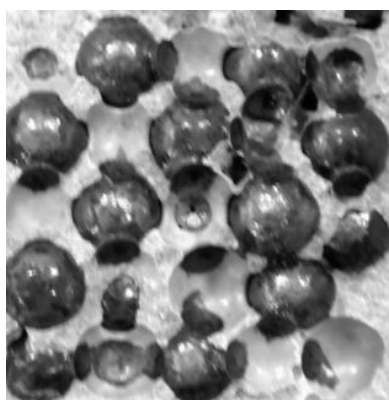
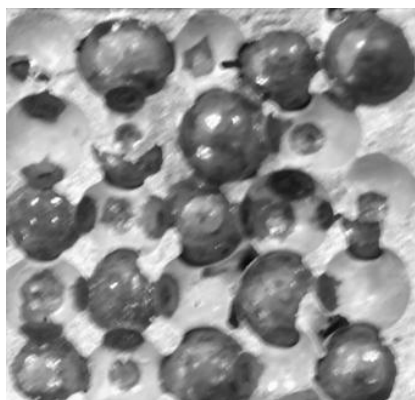


Рис. 4.7. Фотографии композитов вариатропно-каркасной структуры

Таблица 4.3

**Результаты моделирования параметров течения серной мастики
через каркас из свинцовой дроби**

Параметр	Толщина изделия, мм			
	50	100	150	200
Диаметр свинцовой дроби 5 мм				
ΔP_g , Па	0,92	3,68	8,28	14,72
ΔP_l , Па	59,11			
ΔP , Па	58,19	55,43	50,83	44,39
P_{in} , Па	462,68	965,36	1448,04	1930,73
t'_{imp} , с	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$
Диаметр свинцовой дроби 8 мм				
ΔP_g , Па	0,36	1,44	3,24	5,75
ΔP_l , Па	36,95			
ΔP , Па	36,59	35,51	33,71	31,20
P_{in} , Па	462,68	965,36	1448,04	1930,73
t'_{imp} , с	$0,69 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
Диаметр свинцовой дроби 10 мм				
ΔP_g , Па	0,23	0,92	2,07	3,68
ΔP_l , Па	29,56			
ΔP , Па	29,33	28,64	27,49	25,88
P_{in} , Па	462,68	965,36	1448,04	1930,73
t'_{imp} , с	$0,45 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$

Из таблицы 4.3 видно, что увеличение диаметра свинцовой дроби приводит к закономерному сокращению продолжительности пропитки вследствие увеличения диаметра каналов, по которым течет серная мастика. Очевидно также влияние толщины изделия: увеличение высоты изделия с 50 до 200 мм (в 4 раза) приводит почти к пропорциональному возрастанию продолжительности пропитки (в 4,35 раза).

Влияние поверхностных явлений на параметры течения пропиточной композиции также очевидно: увеличение краевого угла смачивания приводит к повышению продолжительности пропитки каркаса примерно на 25 % (табл. 4.4). Результаты расчета влияния поверхностных явлений на ΔP_g , ΔP_l , ΔP , P_{in} и t_{imp} приведены для $\varepsilon = 45\%$, $\nu_f = 0,4$, $d_{cf} = 8$ мм, $L = 50$ мм и $t_{imp} = 1$ с.

Таблица 4.4

Результаты моделирования влияния поверхностных явлений на параметры течения серной мастики через каркас из свинцовой дроби

Параметр	Краевой угол смачивания, град						
	0	30	60	90	120	150	180
ΔP_g , Па	0,36						
ΔP_l , Па	52,25	45,25	26,13	0	–26,1	–45,3	–52,3
ΔP , Па	51,89	44,89	25,77	–0,36	–26,5	–45,6	–52,6
P_{in} , Па	462,68						
$t'_{imp} \cdot 10^{-3}$, с	0,67	0,68	0,71	0,74	0,79	0,82	0,84

Примечание. Знак «–» указывает направление действия силы.

Анализ табл. 4.3 и 4.4 показывает, что свинцовые каркасы будут полностью пропитываться серными мастиками, имеющими предельное напряжение сдвига 23,0 Па.

Проведенные исследования и визуальный анализ образцов подтверждают адекватность аналитического исследования процесса пропитки.

4.3. ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Каркасные бетоны являются одним из основных достижений полнотелоструктурной теории В.И. Соломатова, показывающей, что при проведении раздельного формирования отдельных структур можно создать уникальные композиты на мало- или несовмещающихся

компонентах. Выше показано, что поверхностные явления и сопряженные с ними взаимодействия на границе раздела фаз «пропиточная композиция – клеевой слой (заполнитель)» являются малозначительными. Это предполагает, что свойства таких бетонов будут подчиняться закону аддитивности (правилу смесей). Поэтому при создании серных бетонов каркасной структуры важно разработать каркасы с высокими физико-механическими свойствами.

Согласно [130; 131] прочность материала, состоящего из монодисперсных частиц, склеенных между собой в местах контактов, определяется в общем случае прочностью и числом контактов в единице объема структуры:

$$R = \gamma_1 \overline{F_c} n^{\frac{2}{3}},$$

где $\overline{F_c}$ – средняя сила сцепления в контакте; n – число контактов в единице объема; γ_1 – постоянная.

Увеличение $\overline{F_c}$ и n приводит к повышению прочности. Очевидно, что прочность контактов зависит от расхода клеевой композиции (рис. 4.8).

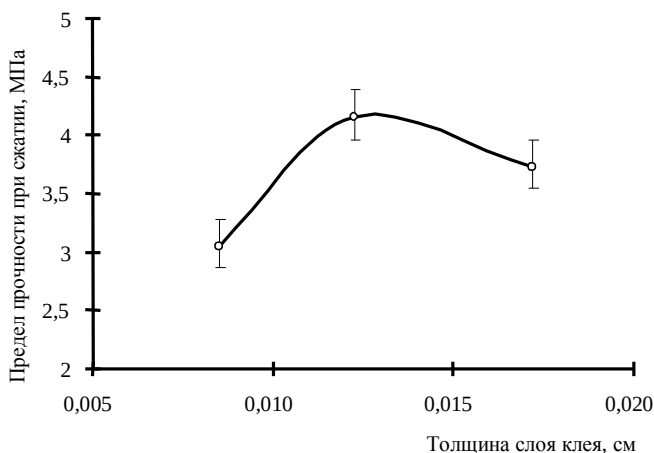


Рис. 4.8. Зависимость прочности каркасов от количества клея

Анализ рис. 4.8 показывает, что зависимость прочности каркасов от количества клея имеет экстремальный характер. Это можно объяснить следующим образом. При совмещении эпоксидного клея со свинцовой дробью формируется материал, в котором зерна дроби раздвинуты на определенное расстояние. В каркасах с малым содержанием клея раздвижка минимальна, распределение по объему

неравномерное, что определяет низкие значения прочности при малом расходе клея. Дальнейшее увеличение количества клея приводит к закономерному повышению его толщины на зернах свинцовой дроби, формированию прочных единичных контактов и увеличению прочности каркаса. При высоких расходах толщина клея высока, что приводит к образованию при отвердевании высоких внутренних напряжений, которые, суммируясь с эксплуатационными воздействиями, значительно снижают прочность единичного контакта и каркаса.

Таблица 4.5

Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Количество клея, % от массы дроби	Толщина слоя клея, мкм	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент вариации, %
1,36	172	3,73	6,41
0,97	122	4,15	7,45
0,67	85	3,05	5,86

Статистическая обработка экспериментальных данных (табл. 4.5) показывает, что коэффициент вариации для рассматриваемых составов каркасов имеет не высокие значения. Это указывает на формирование каркасов со стабильным качеством, равномерным распределением зерен и клея по объему изделия.

В [129] предложена модель крупнопористого бетона (аналога каркасам) в виде совокупности зерен сферического заполнителя одинакового размера, соприкасающихся между собой и покрытых слоем равномерно распределенного клея определенной толщины. При этом в зонах контактах образуются утолщения клея, которые и оказывают доминирующее влияние на прочность таких бетонов. Для оценки влияния толщины слоя клея и диаметра заполнителя на геометрические характеристики контакта предложен структурный показатель, равный:

$$k_{st} = \sqrt{0,375 + 6 \frac{h_{gl}}{d_{cf}}} - \sqrt{0,14 - 1,5 \frac{h_{gl}}{d_{cf}}}.$$

Прочность крупнопористого бетона зависит от величины этого показателя

$$R = K k_{st}^2,$$

где K – эмпирический коэффициент.

Значения структурного показателя и эмпирического коэффициента для исследуемых каркасов приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Значения k_{st} и K

Количество клея, % от массы дробы	Толщина слоя клея, мкм	k_{st}	K
1,36	172	0,032	3700
0,97	122	0,031	4350
0,67	85	0,030	3300

Из табл. 4.6 видно, что структурный показатель равномерно уменьшается при изменении расхода клея, а характер изменения коэффициента K имеет экстремальный характер, который хорошо объясняется в рамках предложенной ранее модели влияния толщины слоя клея на внутреннее напряженное состояние каркасов и прочность контактов.

Определение параметров трещиностойкости композитов проводили по методике, базирующейся на работе [132]. По экспериментальным данным в относительных координатах $\left[\frac{f}{f_{\max}}, \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} \right]$ построен

график зависимости $f_{rel} = f(\varepsilon_{rel})$ (здесь $f_{rel} = f / f_{\max}$ – относительная нагрузка; $\varepsilon_{rel} = \varepsilon / \varepsilon_{\max}$ – относительный прогиб). Полученные данные (рис. 4.9) аппроксимированы полиномом третьей степени [133]. На графике $f_{rel} = f(\varepsilon_{rel})$ определяют координаты характерных точек, являющихся границами процессов: I_1 – граница процессов пластической деформации (1) и деформационного упрочнения (2); I_2 – граница процессов деформационного упрочнения (2) и разрушения (3).

Абсциссы точек I_1 и I_2 определяются:

– для точки I_1 :

$$I_1 = \frac{-c_2 - \sqrt{c_2^2 - 3c_3(c_1 - k_1)}}{3c_3};$$

– для точки I_2 :

$$I_2 = \frac{-c_2 + \sqrt{c_2^2 - 3c_3(c_1 - k_2)}}{3c_3},$$

где c_i – коэффициенты $f_{rel} = f(\varepsilon_{rel})$; k – угловой коэффициент прямой $y = kx + b$ (рис. 4.9).

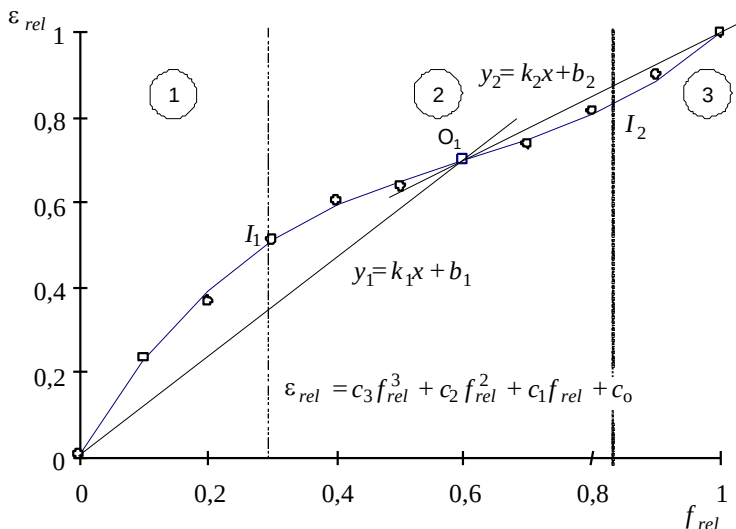


Рис. 4.9. Схема обработки экспериментальных данных

Угловые коэффициенты k_1 , k_2 , b_1 и b_2 прямых $y_i = k_i x + b_i$ равны:

– для $y_1 = k_1 x + b_1$

$$k_1 = \frac{\varepsilon'_{rel}}{f'_{rel}}; \quad b_1 = 0;$$

– для $y_2 = k_2 x + b_2$

$$k_2 = \frac{\varepsilon'_{rel} - 1}{f'_{rel} - 1}; \quad b_2 = 1 - \frac{\varepsilon'_{rel} - 1}{f'_{rel} - 1},$$

где f'_{rel} , ε'_{rel} – координаты точки O_1 (рис. 4.9).

Координаты точки O_1 определяют из условия

$$\frac{d^2 \varepsilon_{rel}}{df_{rel}^2} = 0:$$

$$f'_{rel} = -\frac{1}{3} \frac{c_2}{c_3}; \quad \varepsilon'_{rel} = c_3 f_{rel}^3 + c_2 f_{rel}^2 + c_1 f_{rel} + c_0.$$

Относительная энергия разрушения равна:

$$E_{rel} = \int_0^1 \varepsilon_{rel} df_{rel} = \frac{1}{4} c_3 + \frac{1}{3} c_2 + \frac{1}{2} c_1 + c_0.$$

Условный критический коэффициент интенсивности напряжений по ГОСТ 29167-91 равен:

$$K_c^* = \frac{3 F_c^* L_0}{2t\sqrt{b^3}} \sqrt{a_0/b} (1,93 - 3,07\lambda + 14,53\lambda^2 - 25,11\lambda^3 + 25,8\lambda^4,$$

где $\lambda = (a_0 + a_{0t})/b$ – относительная длина начального надреза; b , t – высота и ширина сечения образца; a_0 , a_{0t} – соответственно, надрез в нижнем и верхнем поясе сечения образца; $L_0 = 3,8b$ – расстояние между опорами; F_c^* – нагрузка, соответствующая динамическому началу движения магистральной трещины при неравновесных испытаниях.

Значение F_c^* равно:

$$F_c^* = \frac{f_{\max}}{3c_3} \left[-c_2 + \sqrt{c_2^2 - 3c_3(c_1 - k_2)} \right].$$

При обработке экспериментальных данных использовали современное программное обеспечение и авторские расчетные программы.

Анализ диаграмм деформирования каркасов, приведенных на рис. 4.10, а также параметров диаграмм (табл. 4.7), показывает, что закономерности деформирования и разрушения каркасов, изготовленных с различным расходом эпоксидного клея, подобны. Граница I_1 для всех каркасов имеет одинаковые значения, что свидетельствует об идентичности процесса деформирования в начальный период приложения нагрузки и об отсутствии зависимости этого процесса от расхода клея (кривые практически совпадают).

Таблица 4.7

Результаты исследований

Расход клея, %	Значения коэффициентов				I_1	I_2	E_{rel}	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^3$
	c_3	c_2	c_1	c_0				
1,36	1,9796	– 2,4368	1,4241	–0,0328	0,20	0,64	0,36	6,87
0,97	1,8585	– 1,9087	0,9680	–0,0340	0,20	0,59	0,28	6,46
0,67	1,5317	– 1,5811	0,9817	–0,0280	0,20	0,63	0,32	7,84

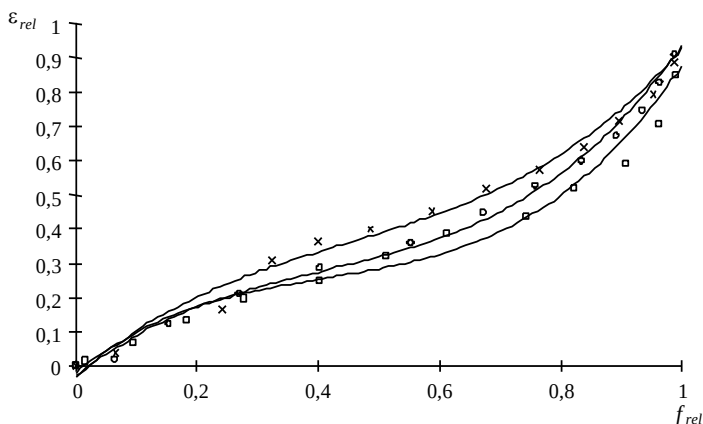


Рис. 4.10. Диаграммы деформирования каркасов из свинцовой дроби:
 ○ – расход клея 1,36 % от массы дроби; □ – 0,97 %; × – 0,67 %

Граница I_2 для составов с расходом клея 0,97 % и величина, характеризующая продолжительность периода деформационного упрочнения

$$\Delta I' = I_2 - I_1,$$

имеют минимальные значения, что также выражается в относительно невысоком значении энергетического параметра E_{rel} и ε_{max} .

Однако показатель

$$\Delta I'' = 1 - I_2,$$

характеризующий величину периода разрушения: для таких каркасов, имеет максимальные значения. При этом расходуется наибольшее количество подводимой энергии (73,38 %), т. е. происходит интенсивное ветвление растущей трещины (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Энергетические параметры разрушения каркасов

Расход клея, % от массы дроби	Интервалы		
	ΔI	$\Delta I'$	$\Delta I''$
1,36	$\frac{0,016}{4,42}$	$\frac{0,125}{34,53}$	$\frac{0,221}{61,05}$
0,97	$\frac{0,008}{2,88}$	$\frac{0,066}{23,74}$	$\frac{0,204}{73,38}$
0,67	$\frac{0,010}{3,14}$	$\frac{0,095}{29,87}$	$\frac{0,213}{66,98}$

В числителях (см. табл. 4.8) приведено значение относительной энергии, в знаменателях – доля (в %) от общей энергии; $\Delta I = I_1$.

Таким образом, каркасы, изготовленные из свинцовой дробы и склеенные эпоксидным клеем с расходом 0,97 %, имеют максимальные значения показателей механических свойств.

4.4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В [134] показано, что теплопроводность зернового слоя вследствие геометрических особенностей зерен заполнителя в 1,49 раз меньше коэффициента теплопроводности материала заполнителя:

$$\lambda_k = \lambda_{cf} / 1,49 \text{ или } \lambda_k = 0,67\lambda_3,$$

где λ_k – коэффициент теплопроводности зернового материала; λ_{cf} – коэффициент теплопроводности материала заполнителя.

Теплопроводность каркаса λ_k – зернового слоя, склеенного клеем с коэффициентом теплопроводности λ_{gl} , равна:

$$\lambda_k = \lambda_{gl} v_{gl} + \lambda_{cf} v_{cf} + \lambda_a v_a,$$

где $v_{gl} + v_{cf} + v_a = 1$; v_{gl}, v_{cf}, v_a – соответственно, объемные доли клея, заполнителя и воздуха; $\lambda_{gl}, \lambda_{cf}, \lambda_a$ – соответственно, коэффициенты теплопроводности клея, заполнителя и воздуха.

Указанная формула справедлива при расходе клея меньше 3 %. Каркасы из свинцовой дробы склеены эпоксидным клеем с расходом меньше 1,5 %, следовательно, приведенная формула может быть использована при расчете теплопроводности таких каркасов (табл. 4.9, при расчете коэффициента теплопроводности приняты следующие значения коэффициентов теплопроводности: $\lambda_a = 23,22 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К); $\lambda_{gl} = 0,16$ Вт/(м·К); $\lambda_{cf} = \lambda_{ld} / 1,49 = 23,22$ Вт/(м·К), здесь λ_{ld} – коэффициент теплопроводности свинца $\lambda_{ld} = 34,6$ Вт/(м·К) [135]).

Анализ табл. 4.9 показывает, что основной вклад в теплопроводность каркасов вносит свинцовый заполнитель (вклад других фаз не превышает 4,3 % от общего значения λ_k). Кроме того, необходимо отметить, что значения коэффициента теплопроводности каркасов имеют достаточно высокие значения, что обеспечит изготовление серного бетона каркасной структуры с высоким коэффициентом теплопроводности.

Таблица 4.9

**Теплопроводность каркасов из свинцовой дроби,
склеенных эпоксидным клеем**

Расход клея, % от массы дроби	Объемные доли фаз			Коэффициент теплопроводности каркаса, Вт/(м·К)
	V_{cf}	V_{gl}	V_a	
1,36	0,55	0,07	0,37	12,9
0,97		0,05	0,40	
0,67		0,04	0,41	

На радиационно-защитные свойства основное влияние оказывает свинцовый наполнитель, что отражено в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Радиационно-защитные свойства каркасов из свинцового наполнителя

Показатель		Расход эпоксидного клея, % от массы дроби		
		1,36	0,97	0,67
Линейный коэффициент ослабления, см ⁻¹	0,5 МэВ*	1,013	1,009	1,006
	1,0 МэВ	0,448	0,446	0,445
	2,0 МэВ	0,289	0,445	0,287
Коэффициент выведения нейтронов, см ⁻¹		1,16·10 ⁻²		
Толщина слоя половинного ослабления, см	0,5 МэВ	0,68	0,69	0,69
	1,0 МэВ	1,55	1,55	1,56
	2,0 МэВ	2,40	2,41	2,42
Отношение $\frac{\mu}{\Sigma_B}$	0,5 МэВ	87,33	86,98	86,72
	1,0 МэВ	38,62	38,45	38,36
	2,0 МэВ	24,31	24,83	24,74

Примечание. * – указана энергия γ -квантов.

Таким образом, каркасы, изготовленные из свинцовой дроби, могут быть рекомендованы для изготовления бетонов каркасной структуры специального назначения.

4.5. МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ КАРКАСОВ

Для проведения многокритериальной оптимизации составов каркасов из свинцовой дробы использовали критериальный подход. Качество каркасов оценивали по показателям, приведенным в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Показатели качества каркасов и формулы для их вычисления

Показатель	Формула для вычисления	Примечание
Критерий плотности	$k_p = \frac{\rho_k}{\rho_{ld}}$	ρ_k – средняя плотность каркаса; ρ_{ld} – плотность свинца (11340 кг/м ³ [135])
Критерий пустотности (пропиточной способности)	$k_{\Pi} = \frac{\Pi_k}{\Pi_{max}}$	Π_k – пустотность каркаса; Π_{max} – пустотность идеального каркаса ($\Pi_{max} = \varepsilon_k = 0,48$, здесь ε_k – пустотность структуры с кубическим типом упаковки зерен)
Критерий прочности	$k_R = \frac{R_k}{\sigma_{0,2}}$	R_k – прочность каркаса; $\sigma_{0,2}$ – прочность свинца при 0,2% остаточной деформации (5 МПа [135])
Критерий радиационно-защитных свойств	$k_{\gamma} = \left(\frac{\mu}{\Sigma_n} \right)^{-1}$	μ – линейный коэффициент ослабления γ -излучения; Σ_n – коэффициент выведения нейтронов
Критерий теплопроводности	$k_{\lambda} = \frac{\lambda_k}{\lambda_{ld}}$	λ_k – коэффициент теплопроводности каркасов; λ_{ld} – коэффициент теплопроводности свинца ($\lambda_{ld} = 34,6$ Вт/(м·К) [135])

Другие свойства, определенные в процессе исследования, не учитывались, так как их изменение не превышало 10 %. Так, например, изменение прочности при нагревании составляет 8,2 %.

Выделенные критерии (свойства) сгруппированы в обобщенном критерии качества следующего вида:

$$\Phi_k = \alpha_1 K_{pm} + \alpha_2 K_{ep} = \alpha_1 \sqrt[3]{k_p k_{\Pi} k_R} + \alpha_2 \sqrt{k_{\gamma} k_{\lambda}}, \quad (4.32)$$

где K_{pm} – коэффициент, характеризующий физико-механические свойства (средняя плотность, пустотность и прочность), вычисляемый по формуле $K_{pm} = \sqrt[3]{k_p k_{\Pi} k_R}$; K_{ep} – коэффициент, характеризующий эксплуатационные свойства (радиационно-защитные свойства и коэффициент теплопроводности), рассчитываемый по формуле $K_{ep} = \sqrt{k_{\gamma} k_{\lambda}}$.

Результаты расчета обобщенного критерия качества для каркасов из свинцовой дроби, склеенной эпоксидным клеем, с различными значениями коэффициентов весомости приведены в табл. 4.12 (критерий радиационно-защитных свойств рассчитан при энергии излучения 1 МэВ).

Таблица 4.12

Результаты многокритериальной оптимизации составов каркасов

Расход клея, % от массы дроби	Значения коэффициентов весомости				
	$\alpha_1 = 0,3$ $\alpha_2 = 0,7$	$\alpha_1 = 0,4$ $\alpha_2 = 0,6$	$\alpha_1 = 0,5$ $\alpha_2 = 0,5$	$\alpha_1 = 0,6$ $\alpha_2 = 0,4$	$\alpha_1 = 0,7$ $\alpha_2 = 0,3$
1,36	0,286	0,349	0,412	0,475	0,537
0,97	0,294	0,36	0,425	0,491	0,556
0,67	0,272	0,331	0,389	0,447	0,505

Анализ табл. 4.12 показывает, что в широком диапазоне значений коэффициентов весомости оптимальным является следующий состав каркасов из свинцовой дроби, массовая доля %: свинцовая дробь

диаметром 8 мм – 99,03; эпоксидный клей (эпоксидная смола ЭД-20, полиэтиленполиамин – 13,5 % от массы смолы) – 0,97.

Свойства разработанных каркасов обобщены в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Основные свойства разработанных каркасов

Наименование показателя	Значение показателя
Средняя плотность, кг/м ³	6345
Пустотность, %	44,05
Предел прочности при сжатии, МПа	4,15
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	12,9
Линейный коэффициент ослабления γ -излучения, см ⁻¹ (при энергии фотонов 0,5/1,0/2,0 МэВ)	1,009 / 0,446 / 0,288
Коэффициент выведения нейтронов, см ⁻¹	$1,16 \cdot 10^{-2}$

Как видно из табл. 4.13, разработанные крупнопористые каркасы характеризуются высокими значениями показателей физико-механических и специальных свойств и могут применяться для изготовления строительных материалов вариативно-каркасной структуры на основе многофазных пропиточных композиций.

5. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРОПИТОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

5.1. ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА

Структура и фазовый состав вяжущего многофазных пропиточных композиций – *серы* – зависят от рецептуры и технологического регламента изготовления. Для изучения влияния рецептурно-технологических факторов на строение и дефектность серы целесообразно использовать метод рентгенофазового анализа. Применение указанного метода позволяет установить химическую активность наполнителя, а также изучить структуру и фазовый состав соединений, образующихся на границе раздела фаз «сера – наполнитель».

В данной работе для изготовления многофазных пропиточных композиций – *серных мастик* – в качестве наполнителей использовали материалы, характеризующиеся не только эффективным химическим составом, обеспечивающим высокие показатели эксплуатационных свойств композита, но и способные взаимодействовать с серой (табл. 5.1). Образующиеся соединения оказывают значительное влияние на процессы формирования структуры материала и его физико-механические и эксплуатационные свойства [82; 88; 136; 137].

Рентгеноструктурные исследования серных композиционных материалов, изготовленных на выбранных наполнителях (табл. 5.1), показывают, что на границе раздела фаз протекают твердофазные реакции, в результате которых образуются соединения сложного состава (рис. 5.1...5.12).

На рис. 5.2 представлена рентгенограмма серной мастики, наполненной техническим углеродом, а на рис. 5.1 – рентгенограмма наполнителя.

Сопоставление межплоскостных расстояний рентгенограммы на рис. 5.2 с данными на рис. 5.1 и межплоскостными расстояниями для различных модификаций серы показывает, что на рентгенограмме на рис. 5.2 наблюдаются в основном максимумы, соответствующие только сере (3,853; 3,441; 3,335; 3,216 Å). Не идентифицированных максимумов на рентгенограмме серной мастики на саже не выявлено. Это свидетельствует о том, что образования новых соединений на границе раздела фаз не происходит.

**Результаты расчета значений изобарно-изотермического потенциала
процесса образования сульфидов на границе раздела фаз
«серы – наполнитель»**

№ п/п	Наполнитель	Схема реакции	ΔZ^{298} , кДж/моль
1	Оксид свинца	$2 \text{PbO} + 3 \text{S} \rightarrow 2 \text{PbS} + \text{SO}_2$	-107,87
2	Барит	$\text{BaSO}_4 + 3 \text{S} \rightarrow \text{BaS} + 2 \text{SO}_2$	295,40
3	Сажа	$\text{C} + \text{S} \rightarrow \text{CS}$	331,13
4	Ангидрит	$\text{CaSO}_4 + 3 \text{S} \rightarrow \text{CaS} + 2 \text{SO}_2$	240,89
5	Ферроборовый шлак	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{S} \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{S}_3 + 3 \text{SO}_2$	2750,18
		$2 \text{CaO} + 3 \text{S} \rightarrow 2 \text{CaS} + \text{SO}_2$	-178,40
		$2 \text{MgO} + 3 \text{S} \rightarrow 2 \text{MgS} + \text{SO}_2$	-72,10
		$2 \text{FeO} + 3 \text{S} \rightarrow 2 \text{FeS} + \text{SO}_2$	15,15
		$2 \text{B}_2\text{O}_3 + 9 \text{S} \rightarrow 2 \text{B}_2\text{S}_3 + 3 \text{SO}_2$	2590,9
		$\text{SiO}_2 + 3 \text{S} \rightarrow \text{SiS}_2 + \text{SO}_2$	379,36

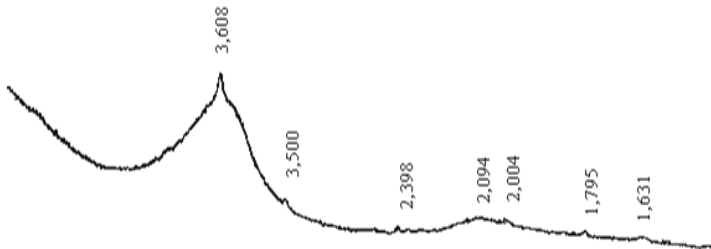


Рис. 5.1. Рентгенограмма наполнителя

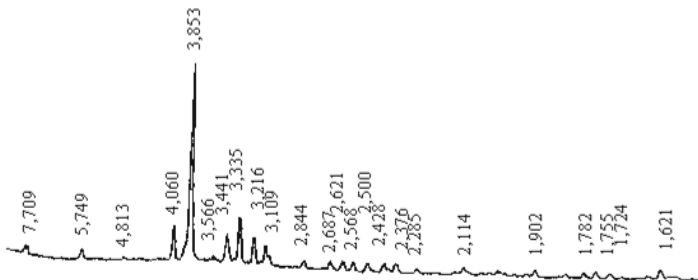


Рис. 5.2. Рентгенограмма серной мастики

На рис. 5.3 представлена рентгенограмма серной мастики на основе ангидрита. На рентгенограмме наблюдаются максимумы при 3,838; 3,432; 3,321 и 3,097 Å, обусловленные присутствием серы, и максимумы при 3,482; 2,840 и 2,368 Å, принадлежащие ангидриту. Не идентифицированных максимумов на рентгенограмме серной мастики на ангидрите также не выявлено.

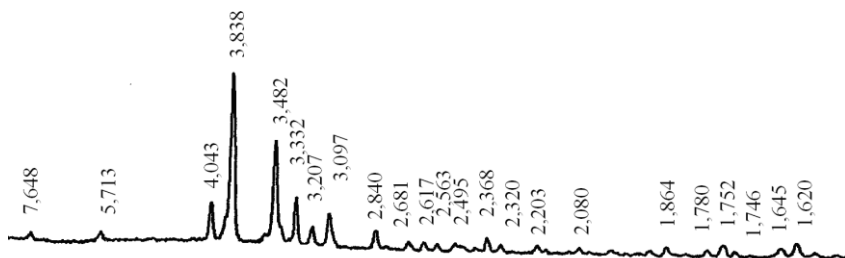


Рис. 5.3. Рентгенограмма серной мастики на ангидрите

На рис. 5.4 представлена рентгенограмма барита, а на рис. 5.5 и 5.6 – рентгенограммы серных мастик, изготовленных на указанном наполнителе.

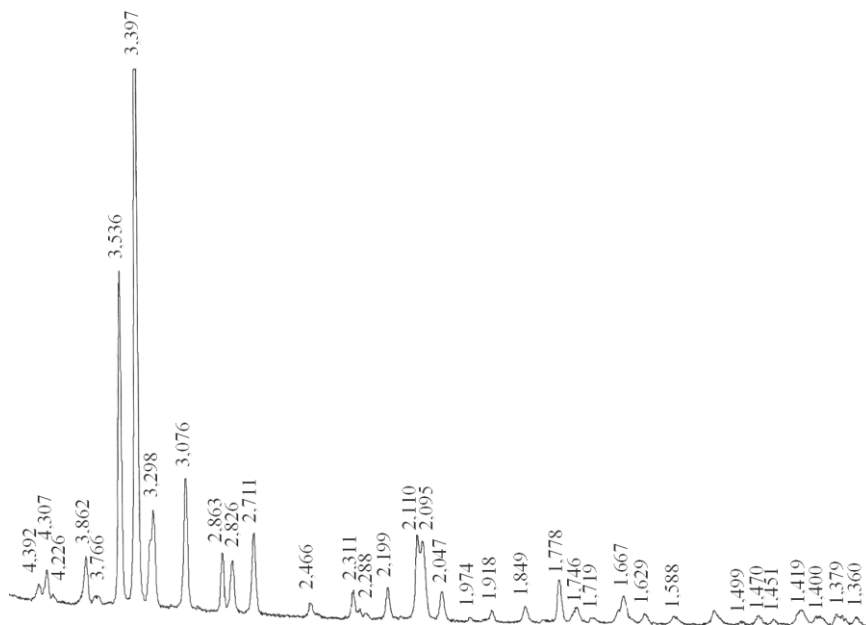


Рис. 5.4. Рентгенограмма барита

На рентгенограммах рис. 5.5 и 5.6 определены максимумы, соответствующие сере (7,622; 5,734; 4,435; 3,864; 3,450; 3,105; 2,277; 2,114; 1,849; 1,778; 1,750; 1,722; 1,670; 1,640; 1,588 Å), бариту (3,570; 3,332; 3,212; 2,828; 2,742; 2,471; 2,318; 2,208; 2,114; 2,101; 2,048; 1,849; 1,778; 1,750 Å) и новообразованиям (3,450; 3,105; 2,742; 2,318; 2,208; 2,114; 2,101; 2,048; 1,849 Å).

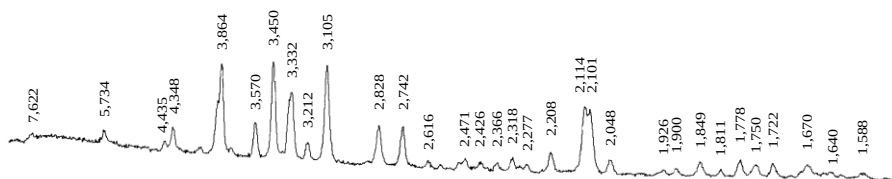


Рис. 5.5. Рентгенограмма серной мастики на барите ($\nu_f = 0,35$)

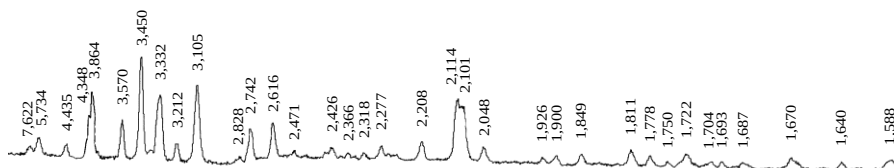


Рис. 5.6. Рентгенограмма серной мастики на барите ($\nu_f = 0,4$)

Идентифицировать образующиеся соединения по базе данных программы «КОМФИЗ» и литературным данным [138; 139] не представляется возможным. Вероятно, в результате химического взаимодействия на границе раздела фаз образуются соединения переменного состава с химической формулой $m\text{BaSO}_4 \cdot n\text{BaS}_x$. Необходимо отметить, что на рентгенограммах композитов многие максимумы, характерные для барита и серы, имеют значительно большие значения интенсивностей, чем на рентгенограммах исходных компонентов. Это также свидетельствует об образовании новых соединений, которое подтверждается повышением интенсивностей пиков, соответствующих новообразованиям, при увеличении степени наполнения композитов, а также смещением максимумов серы (3,864 вместо 3,850 Å) и барита (3,332 вместо 3,397 Å), что свидетельствует о кристаллизации серы в стесненных условиях и нахождении границы раздела фаз в напряженном состоянии.

При введении в мастики на барите парафина и сажи наблюдается изменение структуры материала (рис. 5.7 и 5.8), которое выражается, в основном, в уменьшении значений интенсивностей максиму-

мов, соответствующих новообразованиям (табл. 5.2) и в повышении интенсивностей пиков, соответствующих сере и бариту. Это свидетельствует об уменьшении количества продуктов реакции вследствие частичной блокировки поверхности наполнителя указанными добавками.

Таблица 5.2

Дифракционные характеристики новообразований, образующихся в серных мастиках на барите

Без добавок		С добавкой 0,5 % парафина		С добавкой 1 % сажи	
$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$D, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$
4,348	25	4,349	14	4,341	12
3,450	100	3,445	97	3,445	100
3,332	70	3,323	59	3,324	6
3,105	99	3,106	68	3,110	8
2,828	41	2,832	31	2,832	31
2,742	41	2,726	35	2,728	41
2,318	16	2,323	9	2,326	11
2,114	70	2,120	58	2,118	42
2,101	66	2,105	50	2,106	41
2,048	14	2,053	14	2,052	17
1,849	14	1,854	12	1,856	10

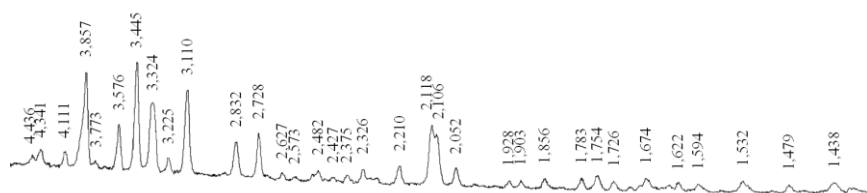


Рис. 5.7. Рентгенограмма серной мастики на барите, модифицированной 1 % сажи

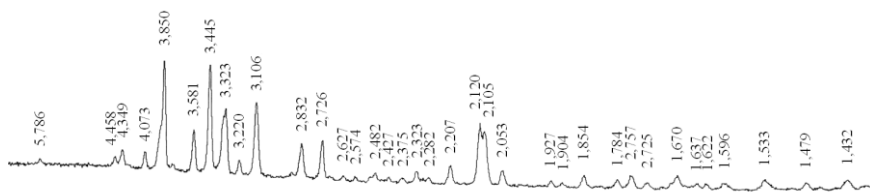


Рис. 5.8. Рентгенограмма серной мастики на барите, модифицированной 0,5 % парафина

На рис. 5.10 представлена рентгенограмма серной мастики на основе ферроборового шлака. По наличию комплекса основных дифракционных максимумов можно идентифицировать кристаллические фазы, обусловленные присутствием серы (5,766; 4,453; 4,069; 3,861; 3,451; 3,221; 1,904; 1783 Å), ферроборового шлака (4,453; 3,509; 3,115; 3,087; 2,52; 1,783; 1,541; 1,537 Å) и новообразований (3,221; 2,884; 2,849; 2,630; 2,520; 2,004; 1,801; 1,688; 1,649 Å). Как и для мастик на основе барита, идентифицировать новообразования не удастся. Это свидетельствует о протекании сложных твердофазных химических реакций взаимодействия между наполнителями и серой.

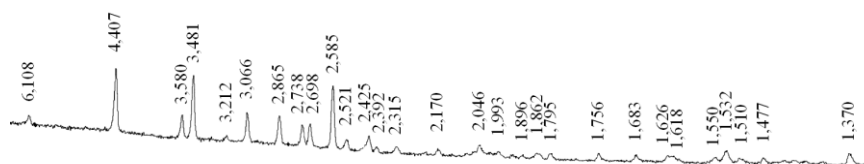


Рис. 5.9. Рентгенограмма ферроборового шлака

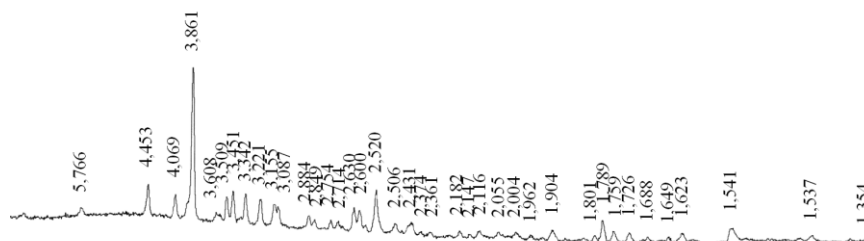


Рис. 5.10. Рентгенограмма серной мастики на ферроборовом шлаке

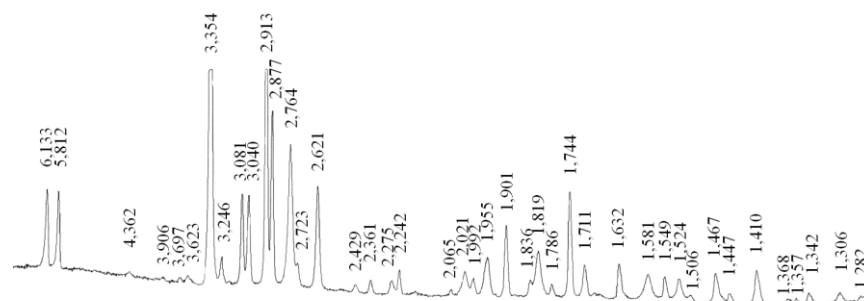


Рис. 5.11. Рентгенограмма оксида свинца

Аналогичный вывод можно сделать из рентгенограммы серной мастики на основе оксида свинца (рис. 5.12). В этом случае также наблюдаются максимумы, характерные для серы (4,064; 3,857; 3,116; 3,069; 1,829; 1,452 Å), наполнителя (6,233; 3,382; 2,905; 2,791; 2,634; 2,260; 2,031; 1,913; 1,829; 1,755; 1,723; 1,641; 1,415 Å) и сульфидов свинца (2,946; 2,031; 1,755; 1,723; 1,641 Å). Необходимо также отметить, что максимумы, характерные для сульфидов свинца, «маскируются» под максимумы, соответствующие оксиду свинца. Об этом свидетельствует более высокие значения интенсивностей соответствующих пиков.

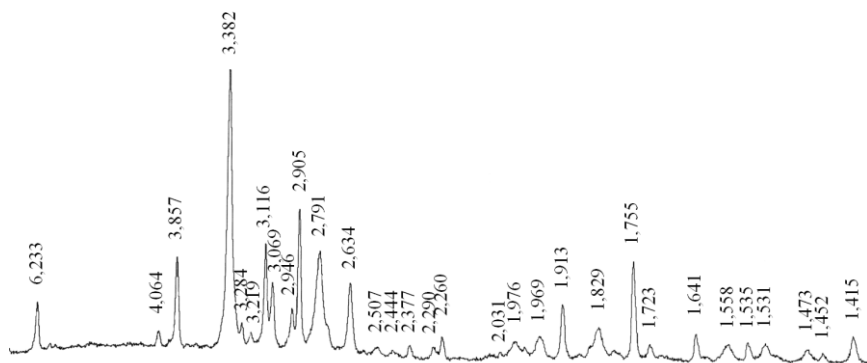


Рис. 5.12. Рентгенограмма серной мастики на оксиде свинца

Наполнители оказывают влияние на структуру серного вяжущего. Вокруг их зерен формируется поле напряжений [140], снижение величины которого достигается образованием дислокационных петель длиной

$$L_d = \frac{3}{2} v_f V_o \sqrt{\frac{\varepsilon}{b r_f^3}} \quad (5.1)$$

и плотностью

$$\rho_d = \frac{L_d}{V_o} = \frac{3}{2} v_f \sqrt{\frac{\varepsilon}{b r_f^3}}, \quad (5.2)$$

где ε – деформация (для серы $\varepsilon = 0,11$); r_f – радиус частицы наполнителя; $\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса (для серы $\mathbf{b} = 24 \text{ Å}$); $V_f = v_f V_o$ – объем частиц наполнителя.

Из этих уравнений видно, что длина и плотность дислокаций увеличивается с введением наполнителя и уменьшением размера его частиц.

Поэтому при введении наполнителя наблюдается закономерное повышение дефектности кристаллической структуры серы (табл. 5.3).

Введение добавок уменьшает величину внутренних напряжений, а, следовательно, и плотность дислокаций, что является обоснованием целесообразности модифицирования серных композитов.

Таблица 5.3

Параметры кристаллической структуры серных композитов на различных наполнителях

Наполнитель		Показатели			
		МКД·10 ³ , Å	β ·10 ³ , Å	D , Å	ρ_d ·10 ⁻⁹ , см ⁻²
Без наполнителя		0,26	0,441	3799	2,08
Немодифицированные серные композиты					
Барит	$v_f = 0,35$	1,588	2,645	633	74,8
	$v_f = 0,40$	3,247	5,511	304	325,0
Ферроборовый шлак		5,500	2,425	691	62,9
Сажа		0,389	0,661	2532	4,68
Оксид свинца		0,909	1,543	1085	25,5
Ангидрит		1,558	2,645	633	74,8
Модифицированные серные композиты					
0,5 % парафина от массы серы					
Барит, $v_f = 0,40$		2,727	4,629	362	229,0
0,5 % сажи от массы серы					
То же, $v_f = 0,40$		2,597	4,409	380	208,0

Примечание. МКД – микродеформации кристаллической решетки серы (линия $HLK = 3,85$ Å); β – уширение линии; D – размер блока-мозаики; ρ_d – плотность дислокаций.

Для определения влияния наполнителей на кристаллическую структуру серы проведем теплофизический расчет на структурной модели композиционного материала (рассчитаем температуру границы раздела фаз T_{sf}). Очевидно, что при T_{sf} больше температуры кристаллизации серы $T_{кр}$ частицы наполнителя не являются центрами кристаллизации. В первом приближении структурную модель серного материала представим в виде трехслойной шаровой стенки (рис. 5.13).

Кроме того, примем, что геометрические размеры модели и коэффициенты теплопроводности компонентов не зависят от температуры.

Следуя классическому алгоритму расчета распределения температуры в многослойных шаровых стенках [141], определим величину теплового потока

$$Q = \frac{2\pi(T_{S1} - T_{Sn+1})}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2\lambda_i} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{i+1}} \right)} \quad (5.3)$$

и температуру на границе раздела фаз

$$T_{S(i+1)} = T_{S1} - \frac{Q}{2\pi} \sum_{k=1}^i \frac{1}{2\lambda_k} \left(\frac{1}{r_k} - \frac{1}{r_{k+1}} \right), \quad (5.4)$$

где T_{S1} , T_{Sn+1} – температуры граничных слоев ($T_{S1} = 160$ °C, $T_{Sn+1} = T_{cf} = 120$ °C).

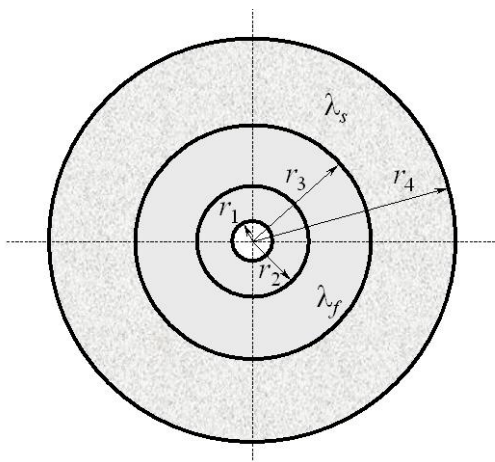


Рис. 5.13. Расчетная схема:

r_i – геометрические размеры слоев ($r_1 = 0,05r_f$; $r_2 = 0,2r_f$; $r_3 = r_f$; $r_4 = r_f \left(\eta v_f^{-1} \right)^{\frac{1}{3}}$), где r_f – радиус частицы наполнителя; $\eta = 0,74$; v_f – объемная степень заполнения);
 λ_f , λ_s – соответственно, коэффициенты теплопроводности наполнителя и серы

Расчеты, проведенные для выбранных наполнителей (табл. 5.4, S_{sp} , ρ_f – соответственно, удельная поверхность и средняя плотность наполнителя), показывают, что температура на границе раздела фаз «сера – наполнитель» составляет 121...136 °C. Полученные расчетные данные также показывают, что применяемые наполнители, коэффициент теплопроводности которых изменяется в широком диапазоне значений (1,3...12,0 Вт/(м·К)), не являются центрами кри-

сталлизации серы. Этот вывод справедлив и при неравномерном объемном охлаждении изделий из серных материалов, кристаллизация которых начинается с ограждающих поверхностей.

Таблица 5.4

Основные свойства выбранных наполнителей

Наполнитель	S_{sp} , м ² /кг	ρ_f , кг/м ³	λ_f Вт/(м·К)
Сажа	100000	2200	1,16
Ангидрит	500	2950	12,0
Барит	250	4340	2,1
Ферроборовый шлак	150	2800	1,3
Оксид свинца	300	9530	4,9

Таким образом, проведенные рентгенофазовые исследования показывают, что между серой и дисперсными фазами могут протекать твердофазные реакции с образованием различных соединений на границе раздела фаз. Для предварительного определения химической активности наполнителя можно использовать методы химической термодинамики. Кроме того, дисперсные фазы оказывают влияние на структуру серного вяжущего: наблюдается смещение основных дифракционных максимумов серы в область меньших углов, что свидетельствует о ее кристаллизации в стесненных условиях. Введение добавок приводит к уменьшению интенсивности протекания химических реакций на границе раздела фаз.

5.2. СМАЧИВАЕМОСТЬ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАСПЛАВОМ СЕРЫ

Смачивание является наиболее сложным физико-химическим процессом, происходящим на границе раздела фаз. Хорошая смачиваемость поверхности наполнителя вяжущим является необходимым условием получения композиционных материалов с малодефектной структурой, а, следовательно, обладающих высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Количественным показателем смачиваемости является краевой угол θ между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости на периметре смачивания. Различают равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесный угол θ зависит только от термодинамических свойств системы, а именно, от поверхностных натяжений на границе раздела фаз, участвующих в смачивании. При равновесном θ выполняются условия [142]:

– механического равновесия

$$\int_V -P\delta dV + \int_{\omega} \sigma\delta d\omega + \int_V g\delta z dm^V + \int_{\omega} g\delta z dm^{\omega} = 0; \quad (5.5)$$

– химического равновесия

$$\sum_i \int_V \mu_i \delta dn_i^V + \sum_i \int_{\omega} \mu_i \delta dn_i^{\omega} + \int_V g\delta z dm^V + \int_{\omega} g\delta z dm^{\omega} = 0, \quad (5.6)$$

где g – ускорение свободного падения; z – высота центра тяжести элементарного объема dV или элементарного участка поверхностного слоя $d\omega$ над поверхностью твердого тела; dm^V – масса элементарного объема dV ; dm^{ω} – масса элементарного участка поверхностного слоя с площадью $d\omega$; P – давление; dn_i^V , dn_i^{ω} – изменение числа молей i -го компонента; μ_i – химический потенциал i -го компонента.

Краевые углы, которые измерены при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия (не выполняется одно из условий), называются неравновесными. Изменение краевого угла смачивания происходит вследствие постепенного изменения свойств системы за счет различных физико-химических процессов (адсорбции, испарения, взаимной растворимости компонентов и т. д.) и химических реакций, протекающих между различными компонентами системы.

Сера в расплавленном состоянии является химически активным веществом, которое непосредственно взаимодействует со многими веществами, в том числе и с некоторыми наполнителями. Поэтому в данной работе при проведении исследований измерение краевых углов проводили через определенное фиксированное время. При этом измеренные углы являются неравновесными (квазистатическими).

Для определения краевого угла смачивания разработано несколько методов. В строительном материаловедении наиболее часто применяются: метод «капли» (определение краевого угла смачивания по геометрическим параметрам капли, нанесенной на плоскую, отполированную поверхность исследуемого материала) и метод «пропитки» (определение краевого угла смачивания по скорости пропитки вязущим порошка наполнителя).

Определение краевого угла смачивания проводили с помощью метода пропитки (табл. 5.5, t_{imp} – время пропитки; L_{imp} – глубина пропитки; W_{ad} – равновесная работа адгезии).

Краевые углы смачивания различных наполнителей

Наполнитель	S_{sp} , м ² /кг	t_{imp} , мин	L_{imp} , мм	$\cos\theta$	θ , °	W_{ad} , мДж/м ²
Барит	250	10	25	0,41	65,85	71,94
Оксид свинца	300	10	20	0,69	46,32	86,31
Ферроборовый шлак	150	15	35	0,21	78,08	61,60
Сажа	10 ⁵	30	7	0,22	77,50	62,11
Ангидрит	500	25	40	0,57	55,25	80,16

Из табл. 5.5 видно, что по критерию $W_{ad} > \frac{1}{2}W_k$ [142] используемые наполнители смачиваются расплавом серы ($W_k = 25,53$ мДж/м²).

5.3. ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

При охлаждении серного композиционного материала из-за различия в коэффициентах линейного температурного расширения, модулей упругости серы и наполнителя, а также теплофизических свойств компонентов возникают внутренние напряжения. Эти напряжения, суммируясь с эксплуатационными воздействиями и нагрузками, являются причиной образования и роста трещин, следовательно, снижения физико-механических свойств материала.

Анализ российской и зарубежной литературы показал, что работ, посвященных определению внутренних напряжений в серных композитах как прямыми (экспериментальными), так и косвенными (расчетными) методами, крайне мало. Известна работа Ю.И. Орловского и др., в которой предложен экспериментальный способ определения напряженного состояния твердеющего серного материала, основанный на определении напряжений с помощью кольцевых магнитоупругих датчиков, работающих в температурном интервале от 15 до 200 °С [143]. Прямыми измерениями авторами указанной работы было установлено, что напряжения от термической усадки расплава серы развиваются практически одновременно с процессом твердения и кристаллизации серы. При этом скорость развития напряжений зависит от температуры расплава, режима охлаждения и местоположения датчика. Чем ближе датчик расположен к поверхности образца, тем выше скорость роста внутренних напряже-

ний σ_{in} . Выравнивание величин напряжений по сечению образца достигается после полного охлаждения всего объема расплава до температуры окружающей среды. При этом величина σ_{in} составляет 2...2,5 МПа. Кроме того, было установлено влияние на величину σ_{in} различных модифицирующих добавок и количества наполнителя. Так, введение в расплав пластификаторов и стабилизаторов серы, например, дициклопентадиена, нафталина, фосфора и других, приводит к снижению σ_{in} с 2,5 до 1,5 МПа, а введение кварцевой муки в количестве 5 % – с 6 до 5 МПа, в количестве 100 % – до 2 МПа.

Предлагаемый Ю.И. Орловским метод позволяет экспериментально определить величину внутренних напряжений, возникающих в твердеющем серном материале, а также определить влияние некоторых технологических и рецептурных факторов на напряженное состояние материала. Однако указанный метод имеет ряд недостатков. К ним, в частности, относится следующий: некорректность измерения σ_{in} , связанная с введением в расплав серного материала измерительных датчиков, что приводит к изменению условий кристаллизации расплава и, следовательно, к изменению напряженного состояния твердеющего серного материала. Кроме того, в работе [143] отсутствует детальный анализ причин и условий возникновения и развития в твердеющем серном материале структурных напряжений, а также влияния на σ_{in} модулей упругости, температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) и теплофизических свойств компонентов серных систем. Отсутствие такого анализа не позволяет распространить сделанные Ю.И. Орловским выводы на серные материалы, изготовленные на других наполнителях. Поэтому полученные результаты не могут быть использованы для определения напряженного состояния серного материала на стадии проектирования.

Проведенный авторами данной работы литературный анализ показал также, что не проводились исследования, посвященные определению внутренних напряжений в твердеющих серных материалах с помощью расчетных методов. Существующие методы расчета разрабатывались, в основном, для определения внутренних напряжений в цементных и полимерных композитах [144–146]. В связи с этим целесообразно разработать расчетный метод определения напряженного состояния серного композиционного материала и оценить влияния на внутренние напряжения некоторых рецептурно-технологических факторов.

Серный композиционный материал является сложной гетерогенной дисперсной системой, которая может быть представлена как многокомпонентный материал, состоящий из упругопластической матрицы, в которой располагаются зерна твердых включений (частицы наполнителя, зерна мелкого и крупного заполнителя), контактирующие с матрицей по поверхности раздела. Вследствие различия физико-механических и теплофизических свойств компонентов серного композита в процессе твердения материала возникает внутреннее поле напряжений, распределение которых не подчиняется законам сплошных сред. Значительное влияние на неоднородность поля напряжений и их величину оказывают соотношение модулей упругости матрицы и включения E_m / E_g , толщина слоя матрицы h , гранулометрический состав и разница в удлинениях зерна включения и матрицы $\Delta \epsilon$. Для конкретного композиционного материала с известными видом и содержанием компонентов основной задачей при расчете внутренних напряжений является определение величины $\Delta \epsilon$, которая, в свою очередь, зависит от многих факторов и, прежде всего, от теплофизических свойств компонентов, их содержания и температуры приготовления материала. Определив значение $\Delta \epsilon$, можно вычислить собственные микроструктурные напряжения, которые возникают в серном материале при охлаждении. Для разработки расчетного метода определения напряженного состояния серного материала целесообразно воспользоваться его структурной моделью, представляющей сферическое зерно включения, окруженное слоем серного вяжущего постоянной толщины (рис. 5.14).

Наиболее опасные напряжения, которые могут привести к снижению физико-механических свойств материала, развиваются в оболочке. Кинетика развития этих напряжений, при прочих равных условиях, зависит от температуры оболочки. При температуре модели выше 120°C внутренние напряжения в оболочке равны нулю, так как сера находится в расплавленном состоянии. При дальнейшем охлаждении наблюдается рост напряжений. Максимальные растягивающие напряжения возникают в оболочке на границе ее контакта с зерном включения. Это тангенциальные напряжения, которые могут вызвать разрыв оболочки, и радиальные напряжения, приводящие ее к отрыву от зерна включения. Очевидно, что напряжения в самом зерне менее опасны, так как материал зерна, как правило, имеет более высокую прочность на разрыв по сравнению с матрицей.

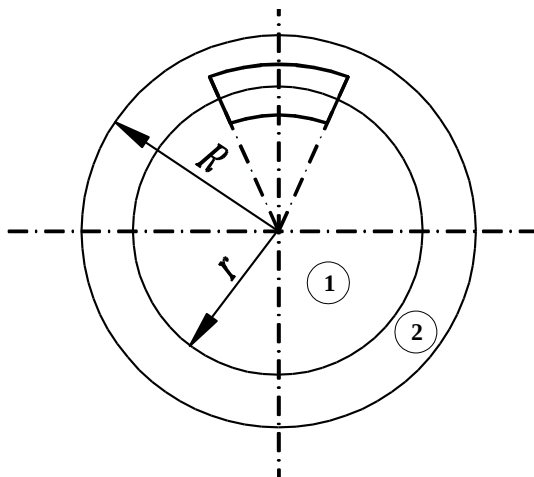


Рис. 5.14. Схема структурной модели серного материала:

R – радиус модели; r – радиус зерна включения;

σ_r, σ_t – нормальные напряжения в радиальном и тангенциальном направлениях; $\Delta \epsilon$ – разность в удлинениях зерна и оболочки

Для определения влияния различных рецептурно-технологических факторов на напряженное состояние серного материала необходимо задачу расчета структурных напряжений разделить на два последовательных этапа:

- определение распределения температуры по сечению структурной модели серного материала, то есть определение температурного поля модели $T = f(x, y, z, t)$;

- определение $\Delta \epsilon$ и расчет возникающих напряжений в оболочке вяжущего.

Далее рассмотрим каждый из этапов более подробно.

1. *Определение температурного поля модели.*

Задача распространения тепла в условиях нестационарного режима в общем случае не может быть решена аналитическим путем вследствие ее большой сложности [141]. То есть, невозможно найти функцию $T = f(x, y, z, t)$, которая одновременно удовлетворяла бы как дифференциальному уравнению теплопроводности, так и соответствующим условиям однозначности. Существующие аналитические методы решения данной задачи применимы только для одномерных гомогенных моделей, свойства вещества в которых принимаются независимыми от температуры. При охлаждении серного материала изменяются не только свойства компонентов, но и гео-

метрические размеры модели. Поэтому применение таких методов решения затруднительно.

В данной работе при определении температурного поля были учтены изменения свойств компонентов и геометрических размеров модели. Решение задачи распространения тепла в структурной модели серного материала производилось с помощью численного метода, основанного на следующих допущениях:

- теплофизические (коэффициент теплопроводности, коэффициент теплоемкости) и физические (истинная плотность) свойства компонентов модели определяются температурой среды и не зависят от геометрического расположения;

- массы зерна и оболочки являются постоянными величинами, не зависящими от времени и температуры*;

- между оболочкой вяжущего и зерном существует идеальный тепловой контакт;

- при $dt \rightarrow 0$ задачу распространения тепла в условиях нестационарного режима можно рассматривать как задачу распространения тепла в условиях стационарного режима.

Принятые допущения позволяют решать задачу $T = f(x, y, z, t)$ стандартными методами, которые применяются для определения температурного поля многослойных шаровых стенок в условиях стационарного режима.

Для численного решения задачи $T = f(x, y, z, t)$ исследуемую модель (рис. 5.8) разбиваем на n однородных слоев, между которыми имеет место идеальный тепловой контакт и температура соприкасающихся поверхностей двух слоев одинакова. В условиях стационарного режима при заданных температурах внешних поверхностей модели T_{S_1} и $T_{S_{n+1}}$, размерах слоев и значениях теплопроводностей λ_i каждого слоя температура поверхности двух соприкасающихся слоев определяется по формуле

$$T_{S_{i+1}} = T_{S_1} - \frac{q}{2\pi} \sum_{k=1}^i \frac{1}{\lambda_k(T_{S_k})} \left(\frac{1}{r_k(T_{S_k})} - \frac{1}{r_{k+1}(T_{S_k})} \right), \quad (5.7)$$

где q – тепловой поток; $\lambda_k(T_{S_k})$ – коэффициент теплопроводности i -го слоя при температуре слоя T_{S_i} .

* Из формулы А.Эйнштейна $\Delta m/m = c_m(T) \Delta T c^{-2}$ (где c_m – теплоемкость; ΔT – приращение температуры; c – скорость света) следует, что при $T \leq 160^\circ \text{C}$ $\Delta m \rightarrow 0$.

Тепловой поток равен:

$$q = \frac{2\pi(T_{S_1} - T_{S_{n+1}})}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2\lambda_i(T_{S_i})} \left(\frac{1}{r_i(T_{S_i})} - \frac{1}{r_{i+1}(T_{S_i})} \right)}, \quad (5.8)$$

где $r_i(T_{S_i})$ – радиус i -го слоя при температуре T_{S_i} .

В условиях нестационарного режима температуры внешних слоев T_{S_1} и $T_{S_{n+1}}$ и геометрические размеры слоев $r_i(T_{S_i})$ изменяются во времени. Температура внешнего слоя T_{S_1} определяется граничными условиями. В данной работе были приняты граничные условия I рода, то есть когда задается распределение температуры тела и ее изменение во времени. Для внешнего слоя закон изменения температуры принят в виде:

$$T_{S_1} = T_{me} - \vartheta_{co} \cdot t, \quad (5.9)$$

где T_{me} – температура формирования серного материала; ϑ_{co} – скорость охлаждения материала; t – время охлаждения.

Температура центра модели изменяется незначительно, так как при $r_i \rightarrow 0$ тепловой поток также стремится к нулю ($q \rightarrow 0$). Для определения $T_{S_{n+1}}$ в работе [141] предлагается использовать формулу

$$\frac{\theta_m}{\theta_a} = e^{-3FoBi}, \quad (5.10)$$

где θ_m – относительная температура центра модели при $t = t_x$; θ_a – относительная температура при $t = t_0$; Bi – критерий Био; Fo – критерий Фурье.

Вычисление геометрических размеров слоев проводилось из условия постоянства массы слоя и изменения физических свойств материала слоя от температуры:

$$r_i(T_{S_i}) = \sqrt[3]{\frac{3M_{la}}{4\pi \cdot \rho_i(T_{S_i})} + r_{i+1}(T_{S_i})}, \quad (5.11)$$

где M_{la} – масса i -го слоя; $\rho_i(T_{S_i})$ – средняя плотность i -го слоя при температуре T_{S_i} .

Таким образом, порядок определения распределения температуры по сечению структурной модели следующий:

- модель разбивается на n однородных слоев, вычисляется масса и объем каждого слоя;
- при $t = 0$ задается начальное распределение температуры;
- вычисляются температуры внешних слоев T_{S_1} и $T_{S_{n+1}}$, тепловой поток и текущее распределение температуры по сечению модели;
- по значениям текущих температур вычисляются физические и теплофизические свойства материала каждого слоя;
- вычисляются текущие геометрические характеристики каждого слоя;
- повторяются расчеты по п. 3 до достижения определенного заданного значения температуры внешнего слоя T_{S_1} .

2. Определение $\Delta\varepsilon$ и расчет напряжений в оболочке.

При изменении температуры на поверхности контакта оболочки матрицы с зерном твердого включения возникает равномерно распределенное давление P , определяемое по уравнению деформаций [146]:

$$\Delta\varepsilon \pm \left[\frac{\sigma_t}{E_m} (1 - \mu_m) + \frac{\mu_m \sigma_r}{E_m} + \frac{P}{E_b} (1 - \mu_b) \right] = 0. \quad (5.12)$$

Величина $\Delta\varepsilon$ зависит, в основном, от теплофизических свойств компонентов, их содержания, температуры приготовления материала. Расчет $\Delta\varepsilon$ заключается в определении разницы деформаций зерна и оболочки матрицы:

$$R_{mod} \Delta\varepsilon = r_f - R_x, \quad (5.13)$$

где r_f – радиус зерна; R_x – местоположение поверхности контакта оболочки матрицы с зерном.

Величина R_x зависит от объема и температуры оболочки. Объем оболочки, в свою очередь, зависит от количества наполнителя:

$$V_m^T = \frac{4}{3} \pi \left[(R_{mod}^T)^3 - (r_f^T)^3 \right], \quad (5.14)$$

где R_{mod}^T – радиус модели при температуре T ; r_f^T – радиус частицы наполнителя при температуре T .

Радиус модели равен:

$$R_{mod}^T = r_f^T + h_m^T, \quad (5.15)$$

где h_m^T – толщина слоя серы при температуре T .

Подставляя выражения для вычисления $r_f^T = 3/S_{sp}\rho_f^T$ и $h_m^T = 1/S_{sp}\rho_m^T H$, получим:

$$R_{mod}^T = \frac{3\rho_m^T H + \rho_f^T}{S_{sp}\rho_f^T \rho_m^T H}, \quad (5.16)$$

где H – массовая степень наполнения материала; ρ_m^T – средняя плотность серы; ρ_f^T – плотность материала наполнителя при температуре T ; S_{sp} – удельная поверхность наполнителя.

Плотности материалов оболочки и зерна наполнителя при охлаждении серного композита увеличиваются. Это приводит к уменьшению объемов, занимаемых оболочкой и зерном заполнителя, и, следовательно, к уменьшению радиуса модели в целом. При условии постоянства масс оболочки и зерна наполнителя запишем равенства:

$$M_m = V_m^{T_1} \rho_m^{T_1} = V_m^{T_2} \rho_m^{T_2} = \dots = V_m^{T_i} \rho_m^{T_i} = \dots = V_m^{T_n} \rho_m^{T_n}; \quad (5.17)$$

$$M_f = V_f^{T_1} \rho_f^{T_1} = V_f^{T_2} \rho_f^{T_2} = \dots = V_f^{T_i} \rho_f^{T_i} = \dots = V_f^{T_n} \rho_f^{T_n},$$

где M_m и M_f – соответственно, массы оболочки и частицы наполнителя; $V_m^{T_i}$ и $V_f^{T_i}$ – соответственно, объемы оболочки и частицы наполнителя при температуре T_i .

При температуре изготовления серного материала T_{me} объем оболочки будет равен:

$$V_m^{T_p} = \frac{M_m}{\rho_m^{T_p}} = \frac{4}{3} \pi \left[(R_{mod}^{T_{me}})^3 - (r_f^{T_{me}})^3 \right]. \quad (5.18)$$

При охлаждении материала до температуры окружающей среды T_0 объем оболочки уменьшится и будет равен:

$$V_m^{T_0} = \frac{M_m}{\rho_m^{T_0}} = V_m^{T_{me}} \frac{\rho_m^{T_{me}}}{\rho_m^{T_0}} = \frac{4}{3} \pi \left[(R_{mod}^{T_{me}})^3 - (r_f^{T_{me}})^3 \right] \cdot k_\gamma^m, \quad (5.19)$$

где $k_\gamma^m = \rho_m^{T_{me}} / \rho_m^{T_0}$ – коэффициент изменения средней плотности ρ_m^T материала матрицы при переходе от температуры T_{me} до T_0 .

Местоположение поверхности контакта R_x при условии свободной термоусадки оболочки матрицы и температуре T_0 будет равно:

$$R_x = \sqrt[3]{\left(R_{mod}^{T=T_0}\right)^3 - \frac{3V_m^{T=T_0}}{4\pi}}, \quad (5.20)$$

где $R_{mod}^{T=T_0}$ – радиус структурной модели при температуре окружающей среды T_0 ; $V_m^{T=T_0}$ – объем оболочки матрицы при $T = T_0$.

Заменяя $V_m^{T=T_0}$ на $\frac{4}{3}\pi\left[\left(R_{mod}^{T_{me}}\right)^3 - \left(r_f^{T_{me}}\right)^3\right] \cdot k_\gamma^m$ и преобразуя выражение, окончательно получим:

$$R_x = \sqrt[3]{\left(R_{mod}^{T=T_0}\right)^3 \left[1 - \left(\frac{R_{mod}^{T_{me}}}{R_{mod}^{T=T_0}}\right)^3\right] k_\gamma^m + \left(r_f^{T_{me}}\right)^3 k_\gamma^m}. \quad (5.21)$$

Таким образом, порядок расчета $\Delta\varepsilon$ следующий:

– для температуры приготовления материала T_{me} и температуры окружающей среды T_0 определяют средние плотности материалов зерна ρ_f^T и матрицы ρ_m^T ;

– по известным значениям H , S_{sp} , ρ_m^T и ρ_f^T определяют коэффициент k_γ^m и радиусы модели при температурах T_{me} и T_0 , соответственно, $R_{mod}^{T=T_{me}}$ и $R_{mod}^{T=T_0}$;

– рассчитывают R_x , r_f и $\Delta\varepsilon$.

После вычисления $\Delta\varepsilon$ можно рассчитать внутренние напряжения, которые возникают в оболочке серы. Запишем выражения для вычисления максимальных значений напряжений, которые получены на основе решения задачи Ламе об упругой сфере, находящейся под действием внутреннего и внешнего давления [144]:

– напряжения в радиальном направлении

$$\sigma_r = \frac{-\Delta\varepsilon\left(1 - \frac{r_f^3}{R_{mod}^3}\right)E_m}{0,5\left[\left(2\frac{r_f^3}{R_{mod}^3} + 1\right) - \mu_m\left(4\frac{r_f^3}{R_{mod}^3} - 1\right)\right] + \frac{E_m}{E_b}\left(1 - \frac{r_f^3}{R_{mod}^3}\right)(1 - 2\mu_b)}; \quad (5.22)$$

– напряжения в тангенциальном направлении

$$\sigma_t = \frac{\Delta \varepsilon \left(2 \frac{r_f^3}{R_{mod}^3} + 1 \right) E_m}{\left[\left(2 \frac{r_f^3}{R_{mod}^3} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{r_f^3}{R_{mod}^3} - 1 \right) \right] + 2 \frac{E_m}{E_b} \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{mod}^3} \right) (1 - 2\mu_b)} . \quad (5.23)$$

Как видно из представленных выражений, значения внутренних напряжений зависят от толщины слоя матрицы, объемной степени наполнения материала, отношения модулей упругости матрицы и дисперсной фазы, а также температуры приготовления и скорости охлаждения материала.

Рассмотрим влияние этих факторов на напряженное состояние серного материала, наполненного баритом, более подробно.

Исходные данные для расчета были приняты следующие:

- 1) температура приготовления материала – 150 °С;
- 2) температура окружающей среды – 20 °С;
- 3) скорость охлаждения – 0,05 °С/мин;
- 4) удельная поверхность наполнителя – 5...500 м²/кг;
- 5) объемная доля наполнителя изменялась в диапазоне 0,1...0,58.

На рис. 5.15 и 5.16 (S_{sp} – удельная поверхность, м²/кг) представлены данные, рассчитанные при полном охлаждении модели (отношение $E_m/E_b = 0,3$, $\mu_m = \mu_b = 0,2$), т. е. температуры зерна и оболочки равны температуре окружающей среды.

Из полученных данных видно, что при введении наполнителя наблюдается изменение величины внутренних напряжений. В области малых степеней наполнения ($v_f < 0,3...0,35$) твердение материала сопровождается уменьшением усредненной толщины серы и возникновением растягивающих структурных напряжений, величина которых уменьшается с введением наполнителя. При дальнейшем увеличении количества дисперсной фазы величина внутренних напряжений изменяется незначительно.

Необходимо отметить, что величины внутренних напряжений, рассчитанных по приведенной модели, хорошо совпадают со значениями структурных напряжений, определенных экспериментально профессором Ю.И. Орловским [143].

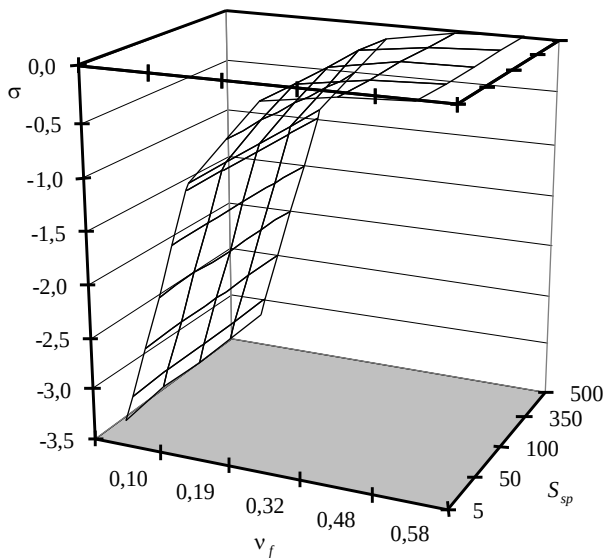


Рис. 5.15. Зависимость величины внутренних напряжений σ (МПа) в оболочке серы ($E_m = 6$ ГПа) в радиальном направлении

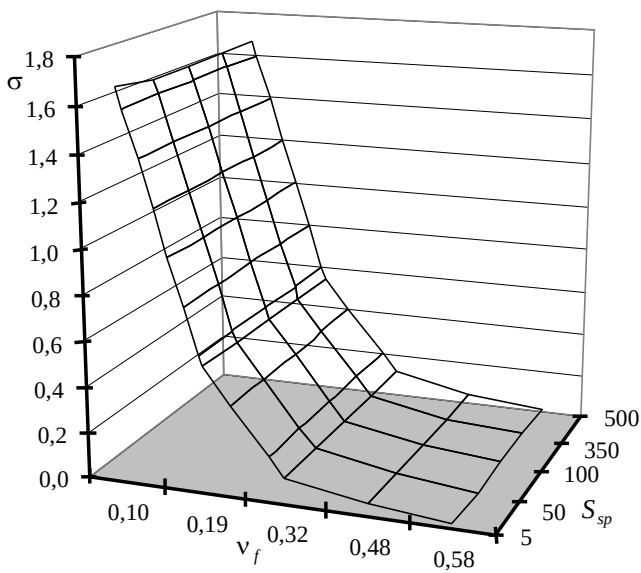


Рис. 5.16. Зависимость величины внутренних напряжений в оболочке серы (при $E_m = 6000$ МПа) в тангенциальном направлении

Из полученных данных видно также, что в области наполнения $v_f \in (0,35...0,45)$ можно получить серные композиционные материалы с оптимальными структурой и свойствами.

На величину внутренних напряжений значительное влияние оказывает также дисперсность наполнителя (рис. 5.17).

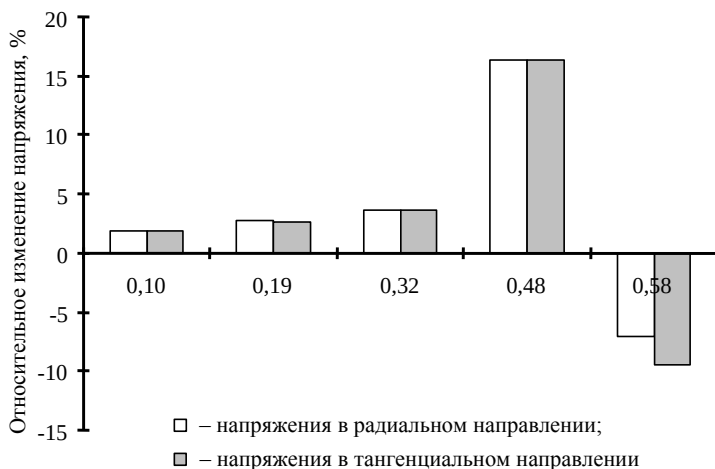


Рис. 5.17. Влияние удельной поверхности и степени наполнения на внутреннее напряженное состояние пропиточной композиции

Влияние удельной поверхности наполнителя оценивали по показателю, равному:

$$k_{\sigma} = \frac{\sigma_{S_{\min}} - \sigma_{S_{\max}}}{\sigma_{S_{\min}}}, \quad (5.24)$$

где $\sigma_{S_{\min}}$, $\sigma_{S_{\max}}$ – соответственно, напряжение при минимальной и максимальной удельной поверхности.

С увеличением удельной поверхности наполнителя наблюдается снижение величины внутренних напряжений. Интенсивность изменения k_{σ} зависит от степени наполнения мастики. Так, с увеличением v_f с 0,1 до 0,48 значение k_{σ} повышается с 1,9 до 16,3 %. Дальнейшее увеличение степени наполнения до $v_f = 0,58$ приводит к изменению знака k_{σ} , то есть при высоких степенях наполнения увеличение удельной поверхности наполнителя приводит к возрастанию внутреннего напряженного состояния серного материала.

На правомерность полученного результата указывают экспериментальные данные, полученные при установлении закономерности влияния параметров наполнителя на прочность мастик. А именно, было установлено, что с увеличением удельной поверхности наполнителя интенсивность деструктивного процесса повышается (на это указывают абсолютные значения свободного члена зависимости $R_{sb} = f(v_f)$).

5.4. СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ

Как известно, стойкость строительных материалов в агрессивных средах определяется их структурой, которая зависит от рецептурных и технологических факторов. При прочих равных условиях эффективность применения материала определяется средней и истинной плотностью: средняя плотность позволяет оценить влияние рецептурно-технологических факторов на структуру материала и рассчитать его пористость. В общем случае порообразование значительно снижает физико-механические и эксплуатационные свойства материала. Поэтому определение рецептурных факторов, оказывающих решающее влияние на пористость строительных материалов, в том числе и материалов на основе серы, является важной научной и технической задачей.

Определение пористости для серных материалов проводили по авторской методике работы [82].

Введение наполнителя приводит к повышению средней плотности и уменьшению пористости серных мастик (рис. 5.18 и 5.19). Причем зависимость пористости мастик от степени наполнения имеет экстремальный характер. Кроме того, наблюдается смещение экстремума в область меньших степеней наполнения при увеличении удельной поверхности наполнителя.

В [82; 88; 136; 137] теоретически показано, что пористость серных мастик на химически инертных наполнителях описывается функцией вида

$$\Pi = a + bv_f + cv_f^2, \quad (5.25)$$

а на химически активных наполнителях –

$$\Pi = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2}, \quad (5.26)$$

где a, b, c, d – эмпирические коэффициенты.

Математическая обработка экспериментальных данных рис. 5.18 показывает, что зависимость пористости серных мастик на выбранных наполнителях также описывается указанными функциями. Значения эмпирических коэффициентов приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Значения эмпирических коэффициентов зависимостей (5.25) и (5.26)

Наполнитель		Значения эмпирических коэффициентов			
		a	b	c	d
Ангидрит, $S_{sp} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$		21,57	-117,74	209,57	—
Сажа, $S_{sp} = 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$		17,56	-99,69	229,14	—
Барит, $S_{sp} = 250 \text{ м}^2/\text{кг}$		25,26	-88,63	123,76	—
Оксид свинца, $S_{sp} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$		13,37	30,69	-0,847	0,93
Ферроборовый шлак	$S_{sp} = 65 \text{ м}^2/\text{кг}$	13,45	-24,54	21,80	—
	$S_{sp} = 150 \text{ м}^2/\text{кг}$	26,84	-69,00	65,00	—

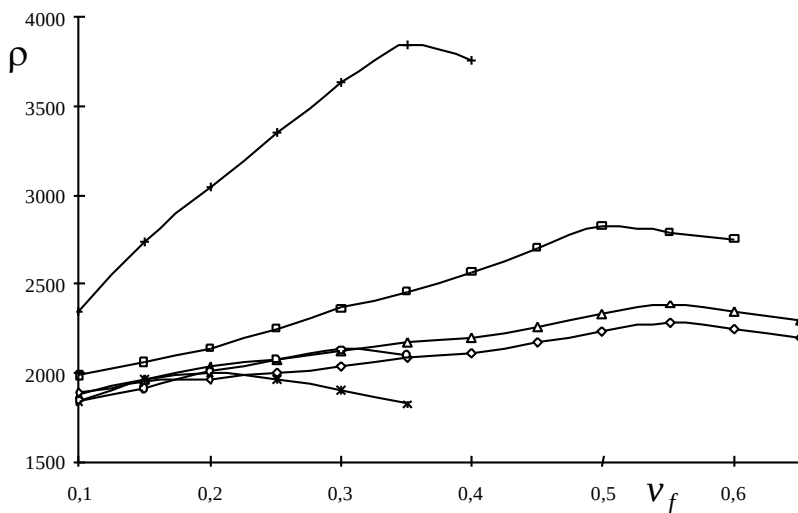


Рис. 5.18. Зависимость средней плотности мастик ρ , кг/м³, от степени наполнения (□ – барит, × – сажа, ○ – ангидрит, + – оксид свинца, △ и ◇ – ферроборовый шлак с удельной поверхностью 65 и 150 м²/кг)

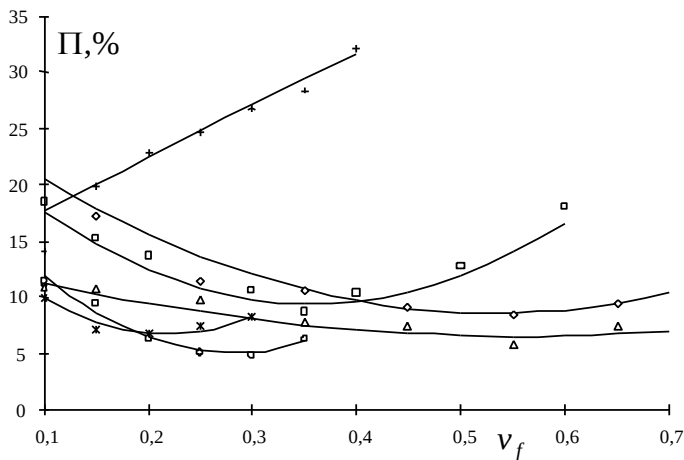


Рис. 5.19. Зависимость пористости мастик от степени наполнения (□ – барит; x – сажа; ● – ангидрит; + – оксид свинца; Δ и ◇ – ферроборовый шлак с удельной поверхностью 65 и 150 м²/кг, соответственно)

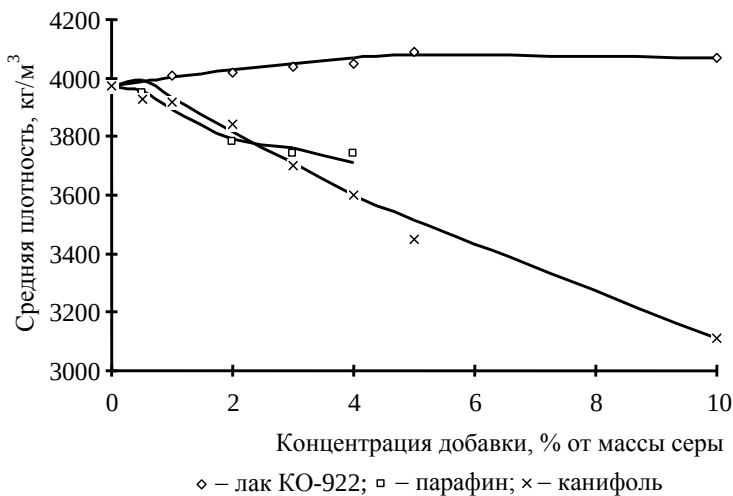


Рис. 5.20. Влияние добавок на среднюю плотность мастик на оксиде свинца

Введение добавок, повышающих подвижность мастик, как правило, способствует незначительному (до 5 %) повышению их средней плотности. Обработка поверхности оксида свинца различными модификаторами, образующими на его поверхности защитные пленки, препятствующие химическому взаимодействию с серой, не приводит к повышению средней плотности мастик (рис. 5.20).

5.5. ПРОЧНОСТЬ

Одним из важнейших свойств многофазных пропиточных композиций, характеризующим качество сформировавшейся структуры, является прочность. При прочих равных условиях прочность зависит от физико-механических характеристик компонентов и интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз.

Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности мастик (рис. 5.21).

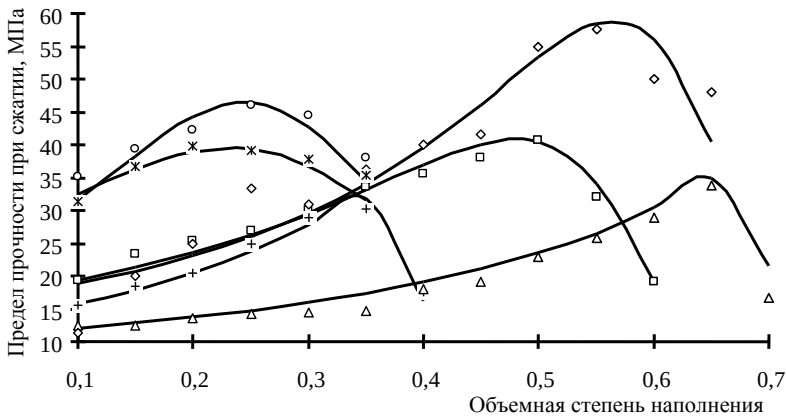


Рис. 5.21. Зависимость предела прочности при сжатии радиационно-защитных серных мастик на различных наполнителях от степени наполнения (□ – барит, × – сажа, ○ – ангидрит, + – оксид свинца, Δ и ◇ – ферроборовый шлак с удельной поверхностью 65 и 150 м²/кг)

Анализ экспериментальных данных рис. 5.21 показывает, что зависимость прочности мастик от степени наполнения имеет экстремальный характер. Причем, чем выше дисперсность наполнителя (независимо от его химической активности), тем при меньшей степени наполнения достигается максимальная прочность материала. Так, например, экстремум прочности при сжатии мастика на основе сажи ($S_{sp} = 10^5$ м²/кг) наблюдается при объемной доле наполнителя $v_f = 0,2$, а для мастик на ангидрите ($S_{sp} = 500$ м²/кг) – при $v_f = 0,3$. В теории прочности композиционных материалов это объясняется образованием структуры материала, когда частицы наполнителя разделены между собой прослойками вяжущего вещества оптимальной толщины [69].

Расчеты толщины прослоек серы для мастик оптимальных составов приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Толщина прослойки серы

Наполнитель		$v_{f, \text{opt}}$	d_f , мкм	h_0 , мкм
Сажа		0,20	0,03	0,016
Ангидрит		0,30	4,62	1,62
Барит		0,5	5,53	0,77
Оксид свинца		0,35	2,09	0,59
Ферроборовый шлак	$S_{sp} = 65 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,65	32,96	1,45
	$S_{sp} = 150 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,55	14,28	1,48

Примечание. h_0 – толщина прослойки между частицами наполнителя диаметром d_f ; $v_{f, \text{opt}}$ – оптимальная объемная степень наполнения).

Из табл. 5.7 видно, что топологическая характеристика h имеет различные значения и, следовательно, не позволяет однозначно охарактеризовать структуру мастик оптимального состава.

В [82; 88; 136] для оценки влияния структуры материала на его прочность предложен критерий однородности распределения фаз, который позволяет учесть влияние всех дисперсных фаз, содержащихся в композите, включая поры (см. табл. 5.8).

Таблица 5.8

Значения критериев L и K_{ho}

Наполнитель	S_{sp} , м ² /кг	Критерий	
		L	K_{ho}
Сажа	10^5	12,01	0,65
Ангидрит	500	14,58	0,77
Барит	250	3,93	0,79
Оксид свинца	300	2,89	0,49
Ферроборовый шлак	65	5,22	0,80
	150	5,35	0,79

Примечание. L – структурный критерий, предложенный в [147].

Как видно из табл. 5.8, сопоставление значений K_{ho} для мастик на различных наполнителях показывает, что наименьшее значение K_{ho} имеют мастики на основе сажи и оксида свинца. Это подтверждает возникновение естественных технологических трудностей при распределении высокодисперсного наполнителя в объеме композита. Значительное отличие значения K_{ho} для мастик на оксиде свинца можно объяснить высокой их пористостью (~30 %). Это приводит к значительному снижению коэффициента разделения фаз и, следовательно, уменьшению значения критерия однородности.

Экстремальный характер изменения прочности мастик при введении наполнителя позволяет предположить, что на качество структуры материала оказывают влияние несколько структурообразующих процессов, которые условно могут быть разделены на «конструктивный» и «деструктивный». Очевидно, что конструктивный процесс характеризует повышение прочности материала при наполнении. Интенсивность этого процесса возрастает при введении наполнителя:

$$f_k = a + bv_f,$$

где a, b – коэффициенты.

Одновременно с конструктивным процессом протекает деструктивный, который характеризует, в основном, влияние порообразования на прочность материала. В общем случае зависимость пористости мастик от содержания наполнителя описывается параболической функцией (5.30). Поэтому целесообразно предположить, что зависимость деструктивного процесса от степени наполнения имеет аналогичный характер:

$$f_d = 1 + cv_f + dv_f^2,$$

где c, d – коэффициенты.

Очевидно, что деструктивный процесс оказывает более значительное влияние на прочность хрупких материалов, для которых характерна высокая чувствительность к структурным дефектам. Отсюда очевидно, что совместное влияние указанных процессов на прочность серных мастик должно описываться функцией вида

$$R_{to} = \frac{f_k}{f_d} = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2}. \quad (5.27)$$

Значения эмпирических коэффициентов, полученных при обработке экспериментальных данных рис. 5.21, приведены в табл. 5.9.

Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	$S_{sp}, \text{ м}^2/\text{кг}$	Эмпирические коэффициенты			
		a	b	c	d
Сажа	100000	24,40	–23,49	–3,91	7,19
Ангидрит	500	20,86	–21,04	–4,96	9,21
Барит	250	16,37	–25,06	–3,11	2,60
Ферроборовый шлак	65	10,75	–15,28	–2,51	1,55
	150	15,77	–20,88	–2,95	2,30
Оксид свинца	300	12,92	–31,68	–4,31	4,62

Анализ табл. 5.9 показывает, что введение наполнителя приводит к снижению интенсивности влияния как конструктивного, так и деструктивного процессов. Сопоставление значений f_k и f_d показывает, что наполнитель способствует увеличению дефектности материала (увеличение плотности дислокаций в сере отмечено в разд. 5.1). Отсюда закономерно ожидать снижение прочности материала, которое, однако, не подтверждается экспериментальными данными (рис. 5.21). Повышение прочности мастик при введении наполнителя можно объяснить увеличением энергетических затрат на рост трещин вследствие их ветвления и торможения на дефектах материала. Процесс увеличения прочности материала продолжается до достижения определенной дефектности структуры, которая создается при оптимальной степени наполнения. Дальнейшее увеличение количества наполнителя приводит к созданию структуры материала, в которой дефекты располагаются достаточно близко, что способствует быстрому росту магистральной трещины.

Необходимо отметить, что при введении грубодисперсного наполнителя наблюдается уменьшение значений коэффициента b . Такое изменение значений коэффициента b хорошо согласуется с теорией Ф.Ф. Ленга, в соответствии с которой крупнодисперсный наполнитель оказывает более интенсивное влияние на прочность композитов [148].

В разд. 5.1. показано, что на граница раздела фаз оказывает влияние на структуру и свойства серы и, кроме того, для некоторых наполнителей наблюдается образование химических соединений сложного состава. В [82.; 88; 136] показано, что при активном протекании процессов, повышающих подвижность мастик и способству-

ющих формированию плотных структур, физико-химические процессы (в частности, смачиваемость наполнителя) не оказывают значительного влияния на прочность материала. Не завершенность процессов поверхностного взаимодействия приводит к образованию поризованной структуры, имеющей малую прочность. Отсюда очевидно, что степень завершенности процессов на границе раздела фаз оказывает определяющее влияние на прочность серных композиционных материалов.

Оценить активность наполнителя, а следовательно, и степень завершенности процессов на границе раздела фаз можно по показателю химической активности наполнителя k_{hf} :

$$k_{hf} = k_t \cdot k_{\Pi} = \frac{a}{\tau_0} \cdot \frac{\Pi_t}{\Pi_e},$$

где k_t – показатель, характеризующий влияние поризации смеси на ее подвижность; a – эмпирический коэффициент уравнения (5.15); τ_0 – предельное напряжение сдвига расплава серы (примем $\tau_0 = 3,32$ Па); k_{Π} – показатель, характеризующий фактическое влияние наполнителя на пористость мастики; Π_t , Π_e – соответственно, теоретическая и экспериментальная пористость материала.

Граничным значением показателя химической активности наполнителя является $k_{hf} = 1$ (при $\Pi_e = \Pi_t$): при $k_{hf} > 1$ наполнитель является химически инертным, а при $k_{hf} < 1$ – химически активным.

Значения показателя k_{hf} , рассчитанные для используемых наполнителей, приведены на рис. 5.22.

Из рисунка видно, что большинство применяемых наполнителей являются химически активными, а химически инертными – ангидрит и сажа. Необходимо отметить справедливость данных выводов, подтвержденную методом рентгенофазового анализа серных мастик (разд. 5.1).

Введение модифицирующих добавок также приводит к изменению прочности мастик. Влияние добавок на прочность мастик оценивали по величине упрочняющего эффекта (табл. 5.10):

$$P_R = 100 \cdot \frac{R_i - R_0}{R_0},$$

где R_0 и R_i – соответственно, прочность немодифицированной и модифицированной мастики.

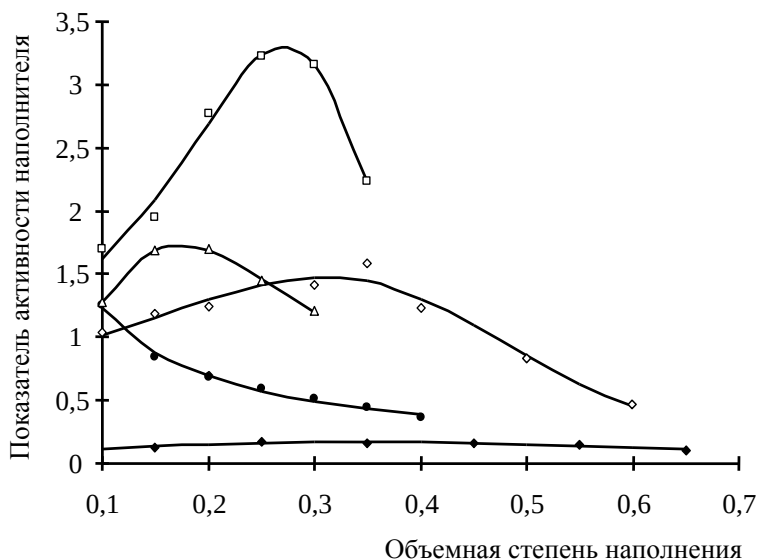


Рис. 5.22. Зависимость показателя активности наполнителя от степени наполнения мастики (◇ – барит, ● – оксид свинца, □ – ангидрит, △ – сажа)

Таблица 5.10

Упрочняющий эффект P_R , %

Наполнитель	v_f	Концентрация добавки, % от массы серы				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Стеариновая кислота						
Сажа	$v_f=0,15$	17,95	22,47	16,0	12,88	10,42
	$v_f=0,2$	14,79	19,25	12,68	9,86	8,73
	$v_f=0,25$	12,98	19,0	12,63	9,46	7,90
Ангидрит	$v_f=0,25$	-6,80	-11,60	-15,60	-17,20	-26,60
	$v_f=0,3$	-11,65	-19,08	-23,69	-26,31	-35,74
	$v_f=0,35$	-16,09	-25,05	-31,57	-34,83	-42,57
Барит	$v_f=0,4$	0	-2,25	-7,04	-14,65	-21,97
Парафин						
Сажа	$v_f=0,15$	10,93	16,51	19,86	14,74	9,39
	$v_f=0,2$	7,32	12,67	15,82	9,91	4,74
	$v_f=0,25$	6,39	10,98	14,98	8,00	2,93
Ангидрит	$v_f=0,25$	6,40	11,60	15,60	12,52	8,0
	$v_f=0,3$	4,52	7,83	12,25	9,24	4,02
	$v_f=0,35$	4,07	6,92	10,39	6,11	1,02

Наполнитель	ν_f	Концентрация добавки, % от массы серы				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Барит	$\nu_f=0,4$	37,18	14,36	-5,91	-17,18	-36,05
Ферроборовый шлак	$\nu_f=0,55$	13,04	-4,35	-20,69	-34,78	–
Оксид свинца	$\nu_f=0,35$	-41,33	-46,38	-50,38	-53,50	–
Барит	$\nu_f=0,4$	37,18	14,36	-5,91	-17,18	-36,05
Ферроборовый шлак	$\nu_f=0,55$	13,04	-4,35	-20,69	-34,78	–
Оксид свинца	$\nu_f=0,35$	-41,33	-46,38	-50,38	-53,50	–
Керосин						
Сажа	$\nu_f=0,15$	46,23	58,60	41,86	29,67	19,39
	$\nu_f=0,2$	34,27	51,17	32,39	23,0	10,80
	$\nu_f=0,25$	30,24	47,80	28,29	17,07	5,37
Ангидрит	$\nu_f=0,25$	12,40	24,60	39,40	34,20	22,60
	$\nu_f=0,3$	7,63	15,86	28,51	24,5	13,45
	$\nu_f=0,35$	3,46	9,98	18,13	15,07	5,09
Барит	$\nu_f=0,4$	0	-4,22	-14,65	-46,48	-59,43
Ферроборовый шлак	$\nu_f=0,55$	19,56	2,95	-14,43	-29,04	–
Канифоль						
Барит	$\nu_f=0,4$	-57,74	-65,91	-68,17	-68,28	-69,01
Оксид свинца	$\nu_f=0,35$	-16,23	-17,79	-22,15	-30,91	-48,40
Нафталин						
Барит	$\nu_f=0,4$	-2,53	-4,51	-9,29	-18,59	-30,42
Скипидар						
Барит	$\nu_f=0,4$	-1,69	-7,88	-17,75	-34,22	-47,04
Лак КО – 922						
Оксид свинца	$\nu_f=0,35$	-7,01	-9,91	-12,38	-14,27	-15,29

Анализ представленной таблицы показывает, что влияние добавок имеет, как правило, экстремальный характер. Причем величина упрочняющего эффекта зависит от вида и количества наполнителя. Например, при введении стеариновой кислоты в мастики на ангидрите наблюдается снижение прочности, а ее добавление в мастики на саже повышает прочность материала. Модифицирование мастик парафином и керосином приводит к увеличению их прочности. При увеличении степени наполнения мастик наблюдается снижение величины упрочняющего эффекта, что объясняется ухудшением их

технологических свойств. Зависимости прочности модифицированных мастик на саже описываются функциями вида:

– с добавкой керосина

$$R_m = \frac{51,8 - 35,59v_f - \frac{0,23}{v_f^2} + \frac{274,17C_d}{1 - 11,99 \exp(-19,76v_f)}}{1 + \frac{4,57C_d}{1 - 13,61 \exp(-20,51v_f)} + \frac{0,27C_d^2}{1 - 9,52 \exp(-19,05v_f)}};$$

– с добавкой парафина

$$R_m = \frac{31,8 + 29,3v_f + (91,6 - 176,8v_f)C_d}{1 + (1,98 - 4,08v_f)C_d + (0,043 - 0,063v_f)C_d^2},$$

а для модифицированных мастик на ангидрите:

– с добавкой керосина

$$R_m = \frac{157,2 - 298,7v_f - \frac{2,29}{v_f^2} + \frac{0,028C_d}{1 - \exp(-0,013v_f)}}{1 + \frac{0,078C_d}{1 - 1,49 \exp(-2,59v_f)} + \frac{9,73 \cdot 10^{-5} C_d^2}{1 - \exp(-0,025v_f)}};$$

– с добавкой парафина

$$R_m = \frac{158,3 - 300,7v_f - \frac{2,30}{v_f^2} + \frac{23,42C_d}{1 - 18,33 \exp(-15,55v_f)}}{1 + (8,3 - 51,1v_f + 83,7v_f^2)C_d + (0,13 - 0,79v_f + 1,3v_f^2)C_d^2},$$

где C_d – расход добавки, % от массы серы.

Вид и концентрация добавки также оказывают значительное влияние на прочность мастик, изготовленных на барите и ферроборовом шлаке. Зависимости прочности мастик на барите и ферроборовом шлаке, модифицированных непредельными соединениями (керосином и парафином), описываются функцией

$$R_m = a \exp(-bC_d),$$

а с добавкой сложных веществ (канифоль, нафталин, скипидар) –

$$R_m = \frac{a}{1 - b \exp(-cC_d)},$$

где a , b , c – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.11; C_d – расход добавки, % от массы серы.

Введение добавок в мастики на оксиде свинца приводит к снижению их прочности.

Таким образом, на структуру и прочность серных мастик специального назначения значительное влияние оказывают характер, интенсивность и степень завершенности процессов, протекающих на границе раздела фаз «сера – наполнитель». Регулировать структуру и прочность мастик можно видом, количеством и дисперсностью наполнителя, а также видом и концентрацией модифицирующих добавок.

Таблица 5.11

Значения эмпирических коэффициентов

Наименование добавки	Диапазон варьирования добавки, %	Эмпирические коэффициенты		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Мастики на барите				
Парафин	0,0...8,0	39,26	0,08	–
Керосин		34,57	0,13	–
Канифоль		10,33	0,69	1,980
Нафталин		1,00	0,97	0,002
Скипидар		3,15	0,91	0,013
Мастики на ферроборовом шлаке				
Парафин	0,5...4,0	48,79	0,15	–
Керосин		46,08	0,16	–

5.6. ВЫБОР КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Долговечность композиционных материалов в условиях воздействия эксплуатационных сред (нагрузки, агрессивные среды и т.д.) принято оценивать отношением текущего значения выбранного показателя качества к первоначальному значению. Снижение величины этого показателя свидетельствует о протекании процессов деградации. В теории искусственных КМ под долговечностью понимают способность материала сохранять достаточно продолжительное время на допустимом уровне структурные параметры, так как первичной характеристикой КМ является структура, а не его качество [81]. Однако структурные преобразования, вызванные как изменением рецептуры и технологии, так и эксплуатационными воз-

действиями, приводят к изменению макроскопической прочности материала, являющейся интегральным показателем качества его структуры.

Для описания кинетики изменения прочности материала (оценки долговечности) предложено множество различных моделей [149]. Наиболее общим является феноменологический подход, основанный на методах химической кинетики. При этом фиксируется только фактическое изменение прочности материала без выявления динамики протекания конструктивного и деструктивного процессов.

В общем случае возможны следующие варианты.

Вариант 1.

По первому варианту скорость изменения прочности пропорциональна некоторой константе k_d , характеризующей динамику и интенсивность протекания структурообразующих процессов:

$$\frac{dF}{dt} = -k_d, \quad (5.28)$$

где F – параметр (свойство), характеризующий изменение структуры материала в процессе воздействия эксплуатационной среды; t – время.

После интегрирования (5.28) и определения константы интегрирования по условию $F(0) = F_0$ получим

$$k_{st} = 1 - \frac{k_d}{F_0} t, \quad (5.29)$$

где k_{st} – коэффициент эксплуатационной стойкости материала.

Необходимо отметить, что такой подход целесообразно использовать при решении инженерных задач по определению максимального срока эксплуатации защитного покрытия (конструкции).

Вариант 2.

Многочисленные исследования показывают, что стойкость композиционных материалов зависит от структуры (или прочности, как показателя качества структуры). В этом случае скорость процесса деструкции материала равна:

$$\frac{dF}{dt} = -k_d F^n, \quad (5.30)$$

где n – константа.

Интегрируя (5.30) и определяя константу интегрирования по условию $F(0) = F_0$, получим:

$$k_{st} = \left[1 - \frac{1-n}{F_0^{1-n}} k_d t \right]^{\frac{1}{1-n}}. \quad (5.31)$$

Вариант 3.

Этот вариант является частным случаем модели (5.30) и реализуется при $n=1$. При указанном условии решение уравнения (5.30) имеет классический вид:

$$k_{st} = e^{-k_d t}. \quad (5.32)$$

Из представленных вариантов изменения структуры (и свойств) композиционных материалов общим является вариант №2.

Константа процесса деструкции, характеризующая устойчивость материала в эксплуатационной среде, равна:

$$k_d = A_0 e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (5.33)$$

где A_0 – константа, равная максимальной скорости процесса при заданных параметрах эксплуатационной среды (концентрация, температура и т.д.); U – энергия активации процесса деструкции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура среды.

Константа A_0 равна:

$$A_0 = q_{v,ef} v_{\max}, \quad (5.34)$$

где $v_{\max}$ – максимальная скорость деструкции для КМ в эксплуатационной среде; $q_{v,ef}$ – коэффициент, характеризующий эффективность использования энергии, подводимой извне, для преобразования структуры материала.

Определим $v_{\max}$ и $q_{v,ef}$. Очевидно, что $v_{\max}$ является постоянной для КМ и характеризует его структуру. Этим требованиям соответствует условие

$$v_{\max} = F_0^n. \quad (5.35)$$

Коэффициент $q_{v,ef}$ не зависит от температуры и пропорционален количеству внешней энергии, поглощаемой материалом для преобразования структуры:

$$q_{v,ef} = e^{\frac{\Delta S}{R}}, \quad (5.36)$$

где ΔS – удельное количество энергии, поглощенной материалом.

Подставляя выражения (5.35) и (5.36) в формулу (5.33), получим:

$$k_d = F_0^n e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{U}{RT}} = F_0^n e^{\frac{B_E}{RT}}, \quad (5.37)$$

где B_E – энергетический показатель процесса деструкции, равный $B_E = \Delta S T - U$.

Произведение $\Delta S T$ равно количеству работы, совершаемой внешними источниками, для преобразования структуры материала. Величина энергии активации процесса деструкции U равна энерге-

тическому потенциалу стойкости структуры КМ в эксплуатационной среде. Соотношение указанных величин (коэффициент k_E) характеризует способность материала сопротивляться внешним воздействиям:

$$k_E = \frac{U}{|\Delta ST|}. \quad (5.38)$$

Очевидно, что при $k_E > 1$ материал устойчив к эксплуатационному воздействию.

Долговечность серных композиционных материалов во многом зависит от их способности сопротивляться деструктивному воздействию агрессивных факторов. Взаимодействие композитов с агрессивными средами является сложным и многоступенчатым процессом. При этом в композите протекают необратимые изменения, которые сопровождаются разрывом физических и химических связей, что и приводит к снижению прочностных показателей.

Многочисленными исследованиями установлено, что стойкость серных композитов в воде зависит от глубины ее проникновения в структуру материала. Процесс водопоглощения из-за гидрофобности серы протекает медленно, что приводит к возникновению градиента влажности и связанных с ним внутренних напряжений, которые являются одной из причин снижения прочности материала [82; 88; 136; 133].

В данной работе испытанию были подвергнуты радиационно-защитные серные мастики, которые предполагается использовать в качестве пропиточных композиций для изготовления радиационно-защитных каркасных серных бетонов.

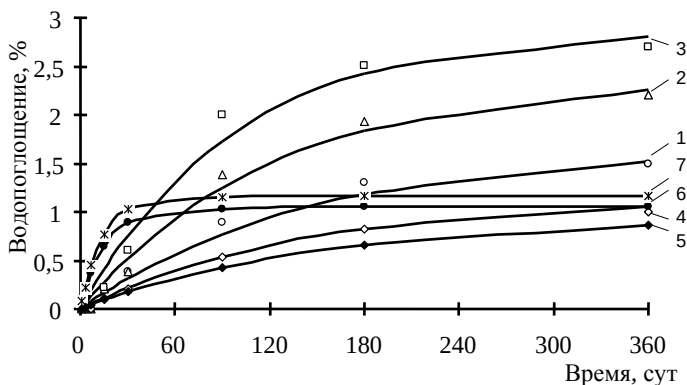


Рис. 5.23. Кинетика водопоглощения серных мастик на различных наполнителях:

- 1 – барит, $S_{sp} = 250$ м2/кг, $v_f = 0,35$; 2 – $v_f = 0,4$;
- 3 – $v_f = 0,45$; 4 – ферроборовый шлак, $S_{sp} = 150$ м2/кг, $v_f = 0,55$;
- 5 – ферроборовый шлак, $S_{sp} = 150$ м2/кг, $v_f = 0,40$;
- 6 – мастика на ангидрите с $v_f = 0,3$; 7 – на саже с $v_f = 0,2$

Анализ полученных экспериментальных данных на рис. 5.23 показывает, что кинетика водопоглощения зависит от вида дисперсной фазы. Так, например, процесс водопоглощения серных композиционных материалов, изготовленных на саже и ангидрите (химически инертных наполнителях), практически прекращается примерно через 50...60 сут экспозиции образцов в воде, а у композитов на основе барита и ферроборового шлака – через 180...200 сут. Данные рис. 5.23 показывают, что с повышением содержания серы в составах наблюдается закономерное снижение водопоглощения серных мастик.

Математическая обработка представленных экспериментальных данных показывает, что кинетика водопоглощения серных композитов описывается функцией вида

$$W_m = a \cdot (1 - e^{-b\tau}), \quad (5.39)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.12 (S_{sp} – удельная поверхность наполнителя; V_f – объемная доля наполнителя; D – коэффициент диффузии).

Таблица 5.12

Значения эмпирических коэффициентов и коэффициента диффузии

Наполнитель	V_f	S_{sp} , м ² /кг	Коэффициенты		$D \cdot 10^{12}$, м ² /с
			a	b	
Ангидрит	0,30	500	1,055	0,063	16,39
Сажа	0,20	10 ⁵	1,168	0,071	19,20
Барит	0,35	250	1,650	0,007	1,54
	0,40		2,396	0,008	1,59
	0,45		2,888	0,010	1,73
Ферроборовый шлак	0,40	150	0,945	0,0067	1,62
	0,55		1,054	0,0071	1,91

Анализ зависимости (5.39) показывает, что коэффициент a равен максимальному (асимптотическому) водопоглощению, а коэффициент b характеризует скорость сорбции воды материалом (определяется характером порового пространства).

Из анализа значений эмпирических коэффициентов a и b уравнения (5.39) следует вывод, что с увеличением количества и удельной поверхности дисперсной фазы наблюдается повышение величины водопоглощения и скорости сорбции воды материалом. Такая зависимость водопоглощения от вида и количества наполнителя объясняется закономерным уменьшением гидрофобности поверхности материала при увеличении степени наполнения.

Водопоглощение мастик на оксиде свинца отличается от аналогичного процесса для серных композитов на других наполнителях: в начальный период экспозиции наблюдается закономерное увеличение массы образцов, в дальнейшем масса образцов уменьшается, что можно объяснить частичным растворением оксида свинца (растворимость $PbO - 2,3 \text{ мг/100 г воды}$).

Водостойкость серных композитов определяли по изменению прочности после 360 сут экспозиции образцов в воде. Экспериментальные данные представлены в табл. 5.13.

Таблица 5.13

Водостойкость серных КМ

Наполнитель	Наименование добавки	Количество добавки, %	Коэффициент стойкости
Барит	Без добавки	—	0,95
Ферроборовый шлак	Без добавки	—	0,97
Сажа	Без добавки	—	0,97
	Парафин	2	1,0
	Стеариновая кислота	1	0,99
	Керосин	1	0,98
Ангидрит	Без добавки	—	0,98
	Парафин	2	1,0
	Керосин	2	0,97

Как видно из этой таблицы, серные мастики обладают высокой водостойкостью. Введение парафина и стеариновой кислоты в серные мастики специального назначения приводит к незначительному повышению водостойкости, а добавление керосина незначительно снижает этот показатель.

Известно, что коэффициент стойкости серных композиционных материалов после одного года экспозиции в растворах щелочей, минеральных кислот, хлоридов и сульфатов составляет 0,3...0,8 [133]. Стойкость радиационно-защитных серных мастик определяли в следующих агрессивных средах:

- для моделирования кислой среды использовали раствор соляной кислоты с $pH = 1$;
- для моделирования среды, содержащей ионы Mg^{+2} и SO_4^{-2} , применяли 5%-й раствор $MgSO_4$;

– для моделирования среды, содержащей ион Cl^{-1} , был взят 5%-й раствор NaCl .

Результаты математической обработки экспериментальных данных (табл. 5.14), характеризующих кинетику изменения коэффициента химической стойкости k_{st} , приведены в табл. 5.15. Для аппроксимации экспериментальных данных использовали функцию, близкую к зависимости (5.31):

$$k_{st} = (a + bx)^{-\frac{1}{c}}, \quad (5.40)$$

где x – эксплуатационное воздействие; a , b , c – эмпирические коэффициенты (табл. 5.15).

Таблица 5.14

Результаты экспериментальных исследований

№ состава	Наполнитель	v_f	S_{sp} , м ² /кг	Продолжительность экспозиции, сут				
				0	30	90	180	360
Соляная кислота (pH = 1)								
1	Ангидрит	0,30	500	1,00	0,97	0,95	0,88	0,83
2	Сажа	0,20	10 ⁵	1,00	0,99	0,98	0,97	0,95
3	Барит	0,35	250	1,00	0,99	0,94	0,86	0,81
4		0,40		1,00	0,98	0,92	0,83	0,79
5		0,45		1,00	0,97	0,90	0,79	0,75
6	Ферроборовый	0,40	150	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96
7	шлак	0,55		1,00	0,99	0,97	0,96	0,95
5%-й раствор MgSO ₄								
1	Ангидрит	0,30	500	1,00	0,99	0,98	0,96	0,94
2	Сажа	0,20	10 ⁵	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96
3	Барит	0,35	250	1,00	0,99	0,99	0,95	0,85
4		0,40		1,00	0,98	0,97	0,92	0,78
5		0,45		1,00	0,96	0,94	0,87	0,73
6	Ферроборовый	0,40	150	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98
7	шлак	0,55		1,00	1,00	0,99	0,99	0,97
5%-й раствор NaCl								
1	Ангидрит	0,30	500	1,00	0,99	0,98	0,96	0,95
2	Сажа	0,20	10 ⁵	1,00	1,00	0,99	0,98	0,95
3	Барит	0,35	250	1,00	0,99	0,99	0,98	0,92
4		0,40		1,00	0,99	0,99	0,97	0,91
5		0,45		1,00	0,99	0,98	0,95	0,88
6	Ферроборовый	0,40	150	1,00	1,00	0,99	0,98	0,95
7	шлак	0,55		1,00	1,00	1,00	0,99	0,94

Значения эмпирических коэффициентов модели (5.31), кинетических и энергетических параметров процесса деструкции радиационно-защитных серных композитов в различных агрессивных средах

Состав	Эмпирические коэффициенты			n	k_p сут ⁻¹	B_E Дж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	U , Дж/моль	k_E	$k_{ст}$
	a	b	c							
Соляная кислота (pH=1)										
№1	1,07	0,0082	28,80	29,80	$4,43 \cdot 10^{-56}$	-586176,14	-907,36	315783,38	1,17	0,83
№2	1,00	0,0084	7,40	8,40	$9,98 \cdot 10^{-22}$	-197880,77	-262,00	119806,11	1,53	0,95
№3	0,95	0,0077	6,09	7,09	$7,24 \cdot 10^{-19}$	-164892,73	-206,06	103486,51	1,69	0,81
№4	0,94	0,0128	6,96	7,96	$2,30 \cdot 10^{-20}$	-183178,24	-238,73	112036,87	1,57	0,79
№5	0,95	0,0145	6,00	7,00	$5,86 \cdot 10^{-19}$	-168011,06	-214,76	104012,54	1,63	0,75
№6	0,98	0,0405	67,56	68,56	$8,77 \cdot 10^{-118}$	-1292073,61	-2094,91	667789,79	1,07	0,96
№7	0,95	0,0497	56,14	57,14	$5,51 \cdot 10^{-109}$	-1193631,94	-1933,00	617597,16	1,07	0,95
5%-й раствор MgSO ₄										
№1	0,98	0,0405	67,559	68,56	$2,04 \cdot 10^{-117}$	-1287859,03	-2087,79	665697,68	1,07	0,94
№2	1,00	0,0102	25,079	26,08	$5,31 \cdot 10^{-51}$	-529343,13	-813,88	286807,64	1,18	0,96
№3	1,00	$1,19 \cdot 10^{-5}$	0,027	1,03	$4,03 \cdot 10^{-10}$	-62496,13	-29,86	53597,17	6,02	0,85
№4	1,00	$1,77 \cdot 10^{-5}$	0,027	1,03	$6,00 \cdot 10^{-10}$	-61789,94	-30,80	52610,75	5,73	0,78
№5	1,00	$2,14 \cdot 10^{-5}$	0,026	1,03	$7,61 \cdot 10^{-10}$	-61398,97	-31,48	52019,38	5,55	0,73
№6	1,00	$1,51 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$5,51 \cdot 10^{-11}$	-67858,43	-31,32	58524,99	6,27	0,98
№7	1,00	$2,01 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$7,26 \cdot 10^{-11}$	-68174,52	-34,68	57840,74	5,60	0,97
5%-й раствор NaCl										
№1	1,00	$3,57 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$1,30 \cdot 10^{-10}$	-65694,77	-31,21	56393,07	6,06	0,95
№2	1,00	$7,08 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$2,58 \cdot 10^{-10}$	-64234,24	-31,99	54701,60	5,74	0,95
№3	1,00	$5,49 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$2,01 \cdot 10^{-10}$	-64198,40	-29,81	55315,90	6,23	0,92
№4	1,00	$6,38 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$2,33 \cdot 10^{-10}$	-64114,89	-30,75	54951,79	6,00	0,91
№5	1,00	$8,75 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$3,19 \cdot 10^{-10}$	-63547,33	-31,46	54173,03	5,78	0,88
№6	1,00	$1,51 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$5,51 \cdot 10^{-11}$	-67858,43	-31,32	58524,99	6,27	0,95
№7	1,00	$4,36 \cdot 10^{-6}$	0,025	1,03	$1,58 \cdot 10^{-10}$	-66256,04	-34,68	55922,27	5,41	0,94

Примечание. Коэффициент химической стойкости определен через 360 сут экспозиции материала.

Энергетические и кинетические показатели процесса деструкции с эмпирическими коэффициентами функции (5.40) связаны следующими зависимостями:

$$n = 1 + c; \quad k_d = \frac{b}{c} F_o^{-c}; \quad \Delta S = R \ln(F_o^{-1-c}); \quad (5.41)$$

$$B_E = RT_e \ln \left(\frac{b}{c} F_o^{-2c-1} \right);$$

$$U = RT_e \ln \left(\frac{c}{b} F_o^c \right),$$

где T_e – температура среды.

Анализ табл. 5.14 показывает, что в исследуемых средах наибольшее снижение прочности наблюдается у серных мастик, наполненных баритом и ангидритом. Это, вероятно, можно объяснить протеканием химического взаимодействия между наполнителем и кислотой, которое приводит к образованию водорастворимых соединений, что, в частности, подтверждается снижением значения коэффициента стойкости при повышении степени наполнения мастики на барите. Мастики на саже (химически инертном наполнителе в рассматриваемых агрессивных средах) также снижают прочность в процессе экспозиции. Это связано с высоким содержанием серы, которая со временем перекристаллизовывается с возникновением внутренних напряжений.

Мастики на ферроборовом шлаке более устойчивы к воздействию исследованных агрессивных сред.

Из анализа данных табл. 5.15 следует:

1) модель (5.31) позволяет достаточно точно описать кинетику изменения структуры и свойств радиационно-защитных серных мастик;

2) значения $\Delta S < 0$, что свидетельствует о переходе материала под действием эксплуатационного воздействия в термодинамически устойчивое состояние, то есть структурные преобразования, вызванные внешней средой и приводящие к снижению качества материала, являются энергетически выгодными;

3) проводить выбор материала только на основе анализа кинетических параметров процесса деструкции нецелесообразно. Материал, обладающий высокой стойкостью, должен соответствовать условиям: $k_E = \max$ и $|\Delta S| = \min$.

Таким условиям соответствуют составы:

- в условиях эксплуатации в кислых средах: № 2...№ 5;
- в средах, содержащих SO_4^{-2} , и средах с высокой жесткостью: № 3...№ 7;
- в средах, содержащих Cl^{-1} : № 1...№ 7.

5.7. МОРОЗОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Для серных композитов, поглощающих небольшое количество воды, основной причиной образования микротрещин при циклическом воздействии знакопеременной температуры являются напряжения, возникающие на границе раздела фаз «сера – дисперсная фаза». Кристаллизационное давление замерзающей воды оказывает дополнительное воздействие, зависящее от кинетики и величины водопоглощения.

Проведем оценку величины структурных напряжений и установим период доминирующего влияния процесса водопоглощения и, следовательно, вклад давления, возникающего при кристаллизации воды.

Толщина слоя материала, подвергшегося воздействию агрессивной среды, равна

$$x = \sqrt{Dt} ,$$

а его объем

$$V_k^W = n \cdot xS ,$$

где D – коэффициент диффузии агрессивной среды в материал; t – время; S – площадь контакта «материал – агрессивная среда»; n – коэффициент, зависящий от размерности модели (для одномерной модели $n = 1$, для двухмерной – $n = 2$).

Для трехмерной модели объем материала, подвергнувшийся воздействию агрессивной среды, равен (рис. 5.24):

$$V_k^W = \int_0^x 6 \cdot (l - 2x)^2 dx = 6l^2 x - 12lx^2 + 8x^3 ,$$

где l – характерный размер образца.

Объем поглощенной агрессивной среды определится по формуле

$$V_{am} = V_k^W \Pi_{op} ,$$

где Π_{op} – объем открытых пор.

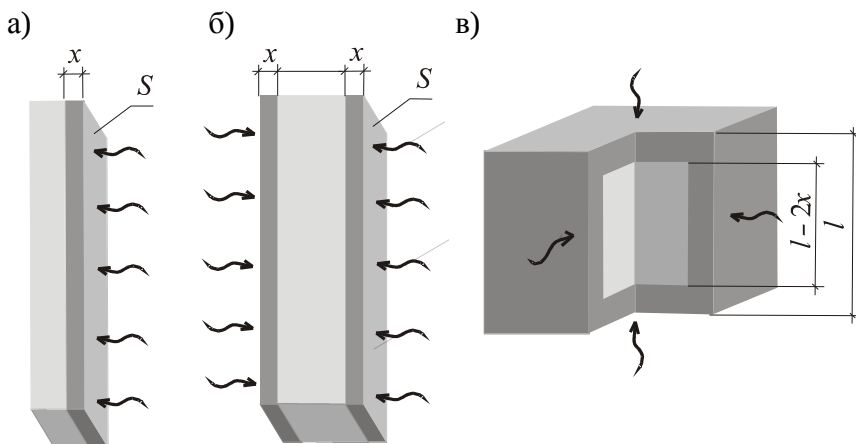


Рис. 5.24. Модели поглощения материалом агрессивной среды

Массопоглощение материала равно:

– по объему

$$W_o = \frac{V_{am}}{V_k} = \frac{x\Pi_{op}}{H};$$

– по массе

$$W_m = W_o \frac{\rho_m}{\rho_{am}} = \frac{x\Pi_{op}}{H} \frac{\rho_m}{\rho_{am}},$$

где $H = V_k/S$; здесь V_k – объем материала; ρ_m – средняя плотность материала; ρ_{am} – плотность агрессивной среды.

По кинетике водопоглощения $W_m = f(t)$ проводится установление параметров поровой структуры материала. Величина открытой пористости Π_{op} для трехмерной модели определится по формуле

$$\frac{V_{am}}{V_k} \equiv \Pi_{op} = \frac{W_m l^3}{(6l^2x - 12x^2l + 8x^3)\bar{\rho}_m},$$

где $\bar{\rho}_m = \rho_m/\rho_{am}$ – относительная плотность материала.

Водопоглощение серных композитов имеет сложный характер и определяется массопереносом воды в материал (прямой процесс) и встречным диффузионным потоком воздуха, защемленного в структуре материала, а также водорастворимых соединений, образующихся на границе раздела фаз в процессе его изготовления (обрат-

ный процесс). Часто обратный процесс, сопровождающийся кольматацией открытых пор и капилляров, называют «положительной коррозией». Из условий испытания (и эксплуатации) материала прямой процесс имеет асимптотический убывающий характер, а обратный – асимптотический возрастающий характер. Эти процессы описываются в виде:

$$\left(\frac{V_{am}}{V_k}\right)_{fw} = a_{fw} \exp(b_{fw}t),$$

$$\left(\frac{V_{am}}{V_k}\right)_{bw} = a_{bw}(1 - \exp(-b_{bw}t)),$$

а их скорости

$$\vartheta_i = a_i b_i \exp(-b_i t),$$

где a_i , b_i – эмпирические коэффициенты.

При $\vartheta_{fw}/\vartheta_{bw} > 1$ наблюдается быстрая сорбция воды вследствие активного удаления защемленного воздуха и продуктов гидролиза соединений на границе раздела.

При $\vartheta_{fw}/\vartheta_{bw} < 1$ прослеживается интенсивное развитие процессов торможения диффузии воды в материал. Это определяется отсутствием развитой поровой структуры материала и кольматацией открытых пор продуктами гидролиза соединений, образующихся на границе раздела фаз «сера – наполнитель».

Значения эмпирических коэффициентов a_i и b_i приведены в табл.

5.16, а график зависимости $\frac{V_{am}}{V_k} = f(t)$ – на рис. 5.25.

В случае $\vartheta_{fw}/\vartheta_{bw} > 1$ и при кольматации пор изменение температуры эксплуатации и, следовательно, внутреннего напряженного состояния материала нивелирует эффект положительной коррозии, активизирует процессы сорбции воды и увеличивает дополнительное деструктивное действие кристаллизующейся воды. В этом случае можно прогнозировать невысокую морозостойкость материала.

По данным табл. 5.16 можно прогнозировать высокую морозостойкость радиационно-защитных серных мастик на исследуемых наполнителях. Экспериментальные данные (рис. 5.26), полученные для мастик, составы которых приведены в табл. 5.17, подтверждают сделанное предположение.

**Значения эмпирических коэффициентов и соотношения
скоростей процессов**

Наполнитель	v_f	S_{sp} , м ² /кг	Коэффициенты				$\frac{\vartheta_{fw}}{\vartheta_{bw}}$
			Прямой процесс		Обратный процесс		
			a_{fw}	$b_{fw} \cdot 10^3$	a_{bw}	$b_{bw} \cdot 10^2$	
Ангидрит	0,30	500	0,844	−4,3	0,488	7,00	0,11
Сажа	0,20	10 ⁵	1,104	−5,6	0,582	8,10	0,13
Барит	0,35	250	0	0	0,621	1,39	0
	0,40		0	0	0,883	1,62	0
	0,45		0	0	1,042	2,06	0
Ферроборовый шлак	0,40	150	0	0	0,410	1,28	0
	0,55		0	0	0,422	1,28	0

Примечание. ϑ_{fw} , ϑ_{bw} – соответственно, скорости прямого и обратного процессов.

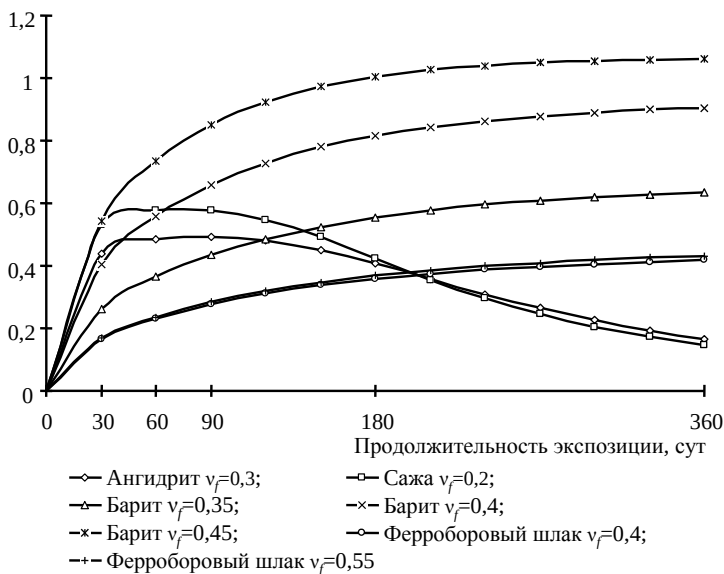


Рис. 5.25. Кинетика поглощения воды
(по вертикальной оси – относительный объем среды)

Составы серных мастик

Содержание компонентов, массовая доля, %						
Сера	Сажа	Ангидрит	Барит	Ферроборовый шлак	Оксид свинца	Парафин / Керосин
1	2	3	4	5	6	7
79,77	20,23	—	—	—	—	—
62,08	—	37,92	—	—	—	—
41,70	—	—	58,30	—	—	—
36,80	—	—	63,20	—	—	—
47,42	—	—	—	52,58	—	—
37,70	—	—	—	62,30	—	—
28,62	—	—	—	—	71,38	—
82,08	14,69	—	—	—	—	3,28 / —
71,62	—	25,52	—	—	—	2,86 / —
46,78	—	—	52,75	—	—	— / 0,47
51,50	—	—	—	46,44	—	2,06 / —

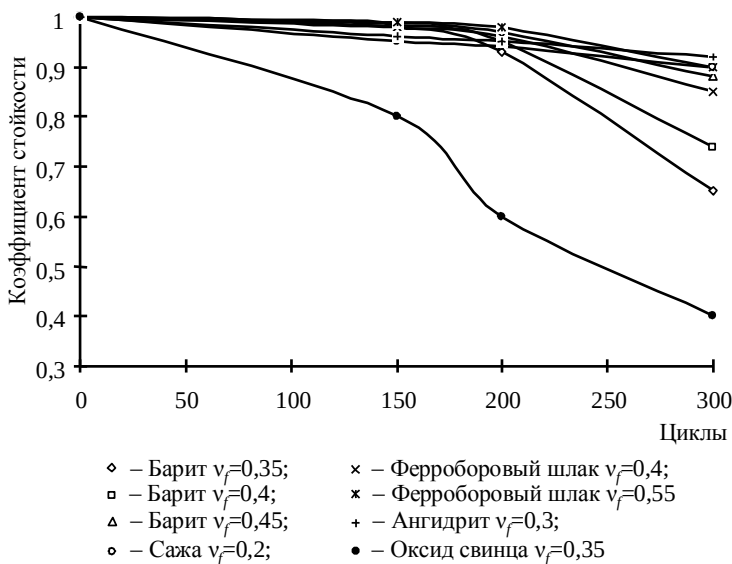


Рис. 5.26. Морозостойкость серных мастик

Анализ данных рис. 5.26 показывает, что радиационно-защитные мастики, изготовленные на барите, саже, ангидрите и ферроборовом шлаке, обладают высокой морозостойкостью. Мастики на оксиде

свинца вследствие растворимости в воде и высокой пористости имеют низкую морозостойкость (марка по морозостойкости менее F50). На морозостойкость влияние оказывают также вид и количество наполнителя. Увеличение степени наполнения приводит к повышению стойкости серных материалов к знакопеременному воздействию температурного поля в водонасыщенном состоянии. Это можно объяснить формированием в межчастичном пространстве мелкокристаллической структуры серы (см. разд. 5.1), которая, как известно, обладает большей устойчивостью к температурным воздействиям. Сопоставление результатов прогноза с полученными экспериментальными данными указывает на их правильность: мастики, изготовленные на барите и ферроборовом шлаке, обеспечивающие формирование плотной структуры композита, обладают более высокой морозостойкостью.

Введение добавок (рис. 5.27), повышающих подвижность мастик на исследуемых наполнителях, приводит к незначительному повышению морозостойкости (до 5 %); добавление керосина в мастики на ферроборовом шлаке способствует снижению морозостойкости до 5 %.

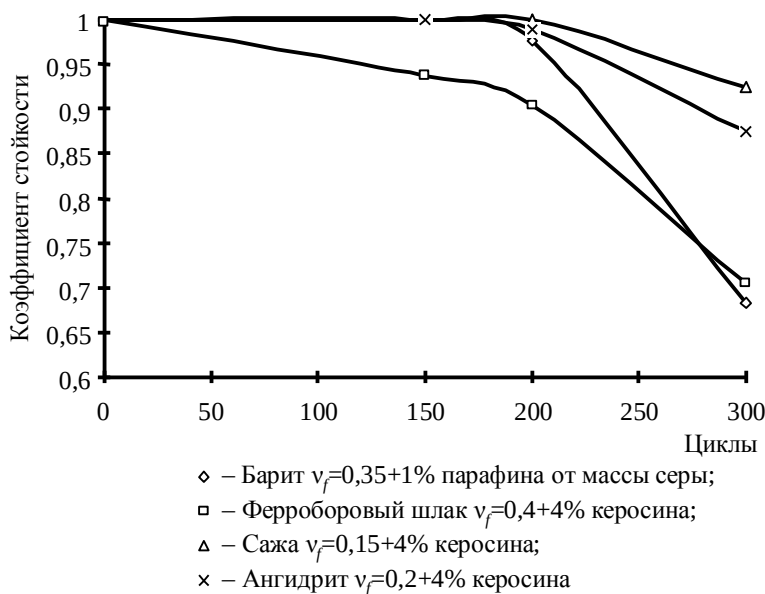


Рис. 5.27. Влияние добавок на морозостойкость серных мастик

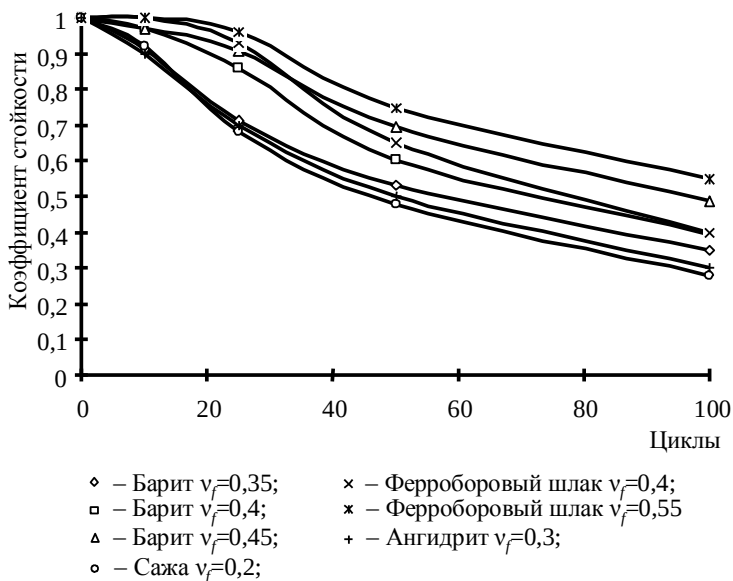


Рис. 5.28. Термостойкость серных мастик

Переменное воздействие повышенной температуры также приводит к снижению прочности исследуемых материалов (рис. 5.28). Один цикл испытания включал:

- нагрев образцов в паровоздушной среде до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч;
- охлаждение в воде при температуре $18 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч.

Выбор условий нагрева образцов (нагрев в паровоздушной среде) был произведен исходя из целевой области применения материала.

Кинетические и энергетические параметры процесса деструкции в знакопеременном температурном поле приведены в табл. 5.18.

Анализ полученных данных показывает, что воздействие переменного температурного поля (нагрев до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и охлаждение до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) оказывает более значительное влияние на прочность радиационно-защитных серных мастик. Это можно объяснить возникновением более высоких внутренних напряжений.

$$\sigma_{in}(T) = (\alpha_s(T) - \alpha_f(T))E_s(T),$$

где α_s , α_f – соответственно, линейный коэффициент термического расширения серы и наполнителя (рис. 5.29); E_s – модуль упругости серы.

**Значения кинетических и энергетических параметров процесса
деструкции серных мастик**

Наполнитель	v_f	S_{sp} , м ² /кг	n	k_d , сут ⁻¹	B_E , Дж/моль	ΔS , Дж/ (моль·К)	U , Дж/ моль	k_E
Знакопеременное температурное поле в водонасыщенном состоянии (морозостойкость)								
Ангидрит	0,30	500	1,03	$2,51 \cdot 10^{-10}$	-64066	-31,22	54763	5,89
Сажа	0,20	10^5	1,03	$3,15 \cdot 10^{-10}$	-63745	-32,00	54209	5,69
Барит	0,35	250	1,03	$8,21 \cdot 10^{-10}$	-60715	-29,81	51832	5,84
	0,40		1,03	$7,35 \cdot 10^{-10}$	-61270	-30,75	52107	5,69
	0,45		1,03	$3,34 \cdot 10^{-10}$	-63503	-31,68	54062	5,73
Ферроборовый шлак	0,40	150	1,03	$4,20 \cdot 10^{-10}$	-62914	-31,61	53493	5,68
	0,55		1,03	$2,71 \cdot 10^{-10}$	-64989	-34,92	54581	5,24
Переменное температурное поле (термостойкость)								
Ангидрит	0,30	500	1,32	$4,63 \cdot 10^{-9}$	-59567	-40,34	47545	3,96
Сажа	0,20	10^5	1,28	$5,69 \cdot 10^{-9}$	-58900	-39,81	47037	3,96
Барит	0,35	250	1,56	$2,10 \cdot 10^{-9}$	-63029	-45,36	49511	3,66
	0,40		1,01	$9,26 \cdot 10^{-9}$	-54877	-30,36	45830	5,07
	0,45		1,03	$6,61 \cdot 10^{-9}$	-56082	-31,60	46665	4,96
Ферроборовый шлак	0,40	150	1,04	$6,65 \cdot 10^{-9}$	-56113	-31,75	46651	4,93
	0,55		1,03	$5,82 \cdot 10^{-9}$	-57315	-34,68	46981	4,55

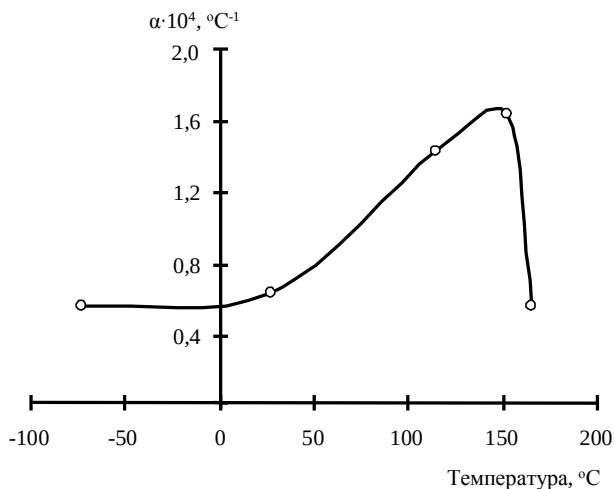


Рис. 5.29. Зависимость линейного коэффициента температурного расширения серы [135]

Как видно из рис. 5.29, в диапазоне температур КЛТР серы изменяется:

– в диапазоне от -20 до $+20$ °C – $(5,86...6,14) \cdot 10^{-5}$ °C $^{-1}$;

– в диапазоне от $+20$ до $+80$ °C – $(6,14...11,2) \cdot 10^{-5}$ °C $^{-1}$.

Отсюда скорости изменения КЛТР:

– в диапазоне от -20 до $+20$ °C – $7,0 \cdot 10^{-8}$ °C $^{-2}$;

– в диапазоне от $+20$ до $+80$ °C – $8,4 \cdot 10^{-7}$ °C $^{-2}$, т.е. в 12 раз больше.

Сопоставление данных по морозостойкости и термостойкости серных мастик на исследованных наполнителях показывает, что наблюдается полное совпадение во влиянии рецептурно-технологических факторов на указанные свойства. Это свидетельствует о идентичности процессов, происходящих в материале при попеременном воздействии отрицательной и повышенной температуры.

5.8. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При воздействии ионизирующих излучений температура материала специального назначения увеличивается. Величина разогрева и скорость роста температуры зависят от теплофизических свойств материала и теплового режима работы конструкции. Повышение температуры продолжается до момента достижения теплового баланса между количеством тепла, отводимого посредством теплопроводности или конвекции, и количеством тепловой энергии, передаваемой излучением. Для уменьшения величины температурного разогрева защитного экрана перед ним устраивают дополнительный тепловой слой из стали, воды или других материалов, эффективно поглощающих энергию частиц, а также применяют материалы с большой теплопроводностью. Кроме того, высокая теплопроводность и большая удельная теплоемкость материала в сочетании с малым тепловым расширением, малой усадкой и большой прочностью на разрыв обеспечивают уменьшение температурных напряжений, приводящих к образованию трещин.

Применяемые для изготовления радиационно-защитных серных мастик наполнители обладают высокой плотностью, что предопределяет также высокую их теплопроводность. Коэффициент теплопроводности серы можно рассчитать по формуле

$$\lambda_s = 0,256 - 1,16 \cdot 10^{-3} T + 2,7 \cdot 10^{-6} T^2,$$

(где T – температура), а у наполнителей – барита, ферроборового шлака, ангидрита, сажи и оксида свинца – соответственно, 2,1; 1,3;

12,0; 1,16 и 4,9 Вт/(м·К). Поэтому повышение степени наполнения материала должно приводить к закономерному увеличению коэффициента теплопроводности мастик на их основе (рис. 5.30). Как видно из указанного рисунка, зависимость коэффициента теплопроводности от степени наполнения имеет практически прямолинейный характер.

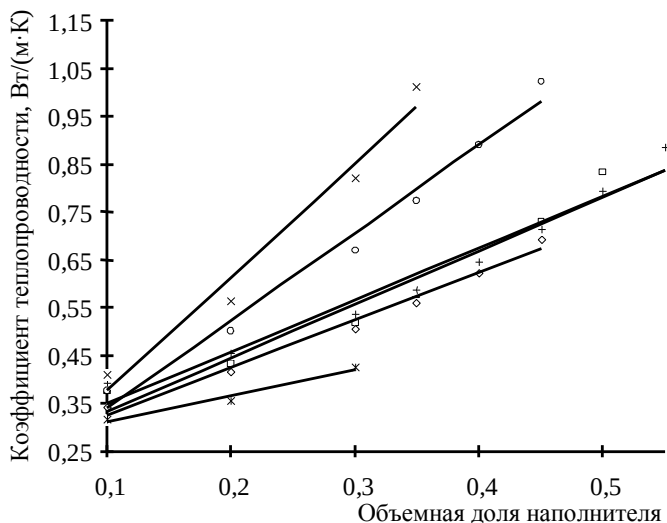


Рис. 5.30. Зависимость коэффициента теплопроводности мастик от объемной степени наполнения (обозначения – по рис. 5.23)

Анализ экспериментальных данных (рис. 5.30) показывает, что наибольшей теплопроводностью обладают мастики на ангидрите и оксиде свинца, а наименьшей – мастики на саже. Это можно объяснить более высокой теплопроводностью оксида свинца и ангидрита по сравнению с другими наполнителями. Например, теплопроводность оксида свинца примерно в 4 раза больше аналогичного показателя для ферроборового шлака. Указанное справедливо и для других наполнителей.

При создании новых радиационно-защитных материалов важно на стадии проектирования составов определить влияние вида и количества наполнителя на величину коэффициента теплопроводности материала. В настоящее время разработано несколько методов для вычисления теплопроводности композиционных материалов.

Так, например, расчет теплопроводности бинарных строительных материалов λ_b с неупорядоченным распределением компонентов предлагается проводить согласно следующим формулам:

– по В.С. Грызлову

$$\lambda_b = \lambda_f \cdot v_f^2 + \lambda_m \cdot (1 - v_f)^2 + \frac{4 \cdot \lambda_f \cdot \lambda_m}{\lambda_f + \lambda_m} \cdot v_f \cdot (1 - v_f); \quad (5.42)$$

– по В.Г. Довжик

$$\lambda_b = \lambda_f \cdot \left[\frac{2\lambda_f + \lambda_m - 2 \cdot (1 - v_f) \cdot (\lambda_f - \lambda_m)}{2 \cdot \lambda_f + \lambda_m + (1 - v_f) \cdot (\lambda_f - \lambda_m)} \right]; \quad (5.43)$$

– по К. Лихтенеккер [157]

$$\lg \lambda_b = v_f \cdot \lg \lambda_f + (1 - v_f) \cdot \lg \lambda_m; \quad (5.44)$$

– по А. Миснар

$$\lambda_b = \lambda_f \cdot \left[1 + (1 - v_f) \cdot \frac{1 - \beta}{1 - (1 - \beta) \sqrt[3]{(1 - v_f)}} \right]; \quad (5.45)$$

– по В.И. Одолевскому

$$\lambda_b = \lambda_f \cdot \left[1 - \frac{1 - v_f}{\frac{\beta}{\beta - 1} - \frac{v_f}{3}} \right], \quad (5.46)$$

где λ_f – коэффициент теплопроводности заполнителя; λ_m – коэффициент теплопроводности вяжущего; β – соотношение коэффициентов теплопроводности заполнителя и вяжущего; v_f – объемное содержание дисперсной фазы.

В табл. 5.19 представлены результаты расчета коэффициента теплопроводности радиационно-защитных мастик на исследуемых наполнителях.

Сопоставление расчетных значений (табл. 5.19) и экспериментальных данных (рис. 5.30) показывает, что изменение коэффициента теплопроводности для малопористых мастик на барите, ферроборовом шлаке, саже и ангидрите от степени наполнения материала наиболее адекватно описывается зависимостью, предложенной К. Лихтенеккер. Значительное отклонение расчетных значений коэффициента теплопроводности от экспериментальных данных мастик на оксиде свинца можно объяснить высокой пористостью материалов на указанном наполнителе.

Зависимость (5.49) может быть использована при ориентировочном определении коэффициента теплопроводности мастик на стадии проектирования состава.

Таблица 5.19

Расчетные значения коэффициента теплопроводности серных мастик на различных наполнителях

Наполнитель	Расчетная зависимость	Объемная степень наполнения					
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Ангидрит	(5.42)	0,39	0,78	1,39	2,22	3,29	4,58
	(5.43)	1,05	1,93	2,87	3,88	4,97	6,15
	(5.44)	0,35	0,51	0,76	1,13	1,67	2,48
	(5.45)	1,04	1,88	2,75	3,66	4,63	5,66
	(5.46)	1,05	1,93	2,87	3,88	4,97	6,15
Сажа	(5.42)	0,27	0,32	0,38	0,46	0,54	0,64
	(5.43)	0,30	0,38	0,46	0,54	0,63	0,72
	(5.44)	0,27	0,32	0,38	0,44	0,52	0,61
	(5.45)	0,30	0,37	0,45	0,52	0,61	0,69
	(5.46)	0,30	0,38	0,46	0,54	0,63	0,72
Барит	(5.42)	0,29	0,37	0,48	0,62	0,79	1,00
	(5.43)	0,37	0,51	0,67	0,83	1,00	1,19
	(5.44)	0,29	0,36	0,45	0,56	0,70	0,87
	(5.45)	0,37	0,51	0,65	0,80	0,96	1,13
	(5.46)	0,37	0,51	0,67	0,83	1,00	1,19
Ферроборовый шлак ($S_{sp}=150 \text{ м}^2/\text{кг}$)	(5.42)	0,27	0,33	0,40	0,48	0,58	0,70
	(5.43)	0,31	0,40	0,49	0,58	0,68	0,79
	(5.44)	0,28	0,33	0,39	0,46	0,55	0,65
	(5.45)	0,31	0,39	0,48	0,57	0,66	0,76
	(5.46)	0,31	0,40	0,49	0,58	0,68	0,79
Оксид свинца	(5.42)	0,32	0,49	0,74	1,08	1,51	2,02
	(5.43)	0,56	0,91	1,29	1,69	2,13	2,59
	(5.44)	0,32	0,43	0,58	0,79	1,07	1,45
	(5.45)	0,56	0,89	1,24	1,61	2,00	2,41
	(5.46)	0,56	0,91	1,29	1,69	2,13	2,59

Таким образом, радиационно-защитные мастики на исследуемых наполнителях обладают достаточно высокой теплопроводностью, что предопределяет возможность создания эффективных радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры.

5.9. РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА

Как известно, эффективность защиты от гамма-лучей возрастает пропорционально увеличению атомного номера поглотителя и его плотности. Защита от нейтронного потока требует рационального сочетания различных химических элементов, обеспечивающих замедление и захват нейтронов. Для эффективного поглощения радиоактивных излучений в защитном материале должны сочетаться легкие, средние и тяжелые элементы.

Специфическая структура каркасных бетонов предопределяет целесообразность их использования при создании новых радиационно-защитных композитов. Современная технология таких материалов идентична технологии каркасных бетонов и обеспечивает получение малоусадочных, высоконаполненных изделий и конструкций. В настоящее время авторами разрабатываются новые эффективные радиационно-защитные каркасные бетоны, в которых защитные функции выполняют различные компоненты: основную дозу ионизирующего излучения поглощает каркас из металлического заполнителя (свинцовая дробь), межзерновые пустоты которого заполнены подвижной и непроницаемой мастикой на основе серного вяжущего. В радиационно-защитном серном бетоне каркасной структуры мастика обеспечивает физико-механические свойства и непроницаемость материала воздействию жидких и газообразных сред.

Поэтому радиационно-защитные свойства мастик не являются преобладающими. Однако необходимость придания материалу защитных свойств не только от γ -излучения (каркас из свинцовой дроби обеспечит эффективное поглощение фотонов), но и нейтронного потока предопределяет установление требования к защитным свойствам мастик, а именно: серные мастики должны обладать оптимальным сочетанием защитных характеристик как от γ -излучения, так и от потока нейтронов. Кроме того, серные мастики должны обладать высокой радиационной стойкостью, которую можно повысить подбором химического состава материала и типом его кристаллического и молекулярного строения [82]. Кристаллы на основе химических элементов малой и средней атомной массы (относительно «прозрачных» для ионизирующих излучений) с металлическим и молекулярным типом взаимодействия обладают более высокой стойкостью K таким кристаллам относится сера [82, 136].

Однако сера имеет ряд недостатков, которые устраняются введением наполнителей, изменяющих также и защитные свойства композитов. Поэтому важно подобрать рецептуру с наилучшим соотно-

шением линейного коэффициента ослабления γ -излучения μ и коэффициента выведения нейтронов Σ_n . Примем, что оптимальное значение указанного соотношения равно

$$\frac{\mu}{\Sigma_n} = 1. \quad (5.47)$$

Таблица 5.20

Химический состав радиационно-защитных серных мастик

Наполнитель	v_f	Содержание элементов, массовая доля, %										
		S	C	Ba	Pb	Fe	Al	Si	B	Ca	Mg	O
Сажа	0,15	84,8	15,2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,20	79,8	20,2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,25	74,7	25,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ангидрит	0,25	75,4	–	–	–	–	–	–	–	9,48	–	15,1
	0,30	71,0	–	–	–	–	–	–	–	11,2	–	17,8
	0,35	66,8	–	–	–	–	–	–	–	12,8	–	20,4
Барит	0,35	54,3	–	31,2	–	–	–	–	–	–	–	14,5
	0,40	49,7	–	34,3	–	–	–	–	–	–	–	16,0
	0,45	45,5	–	37,2	–	–	–	–	–	–	–	17,3
Оксид свинца	0,3	33,6	–	–	61,6	–	–	–	–	–	–	4,76
	0,35	28,7	–	–	66,2	–	–	–	–	–	–	5,11
	0,40	24,6	–	–	70,0	–	–	–	–	–	–	5,41
Ферроборový шлак	0,4	52,6	–	–	–	0,74	16,7	0,46	0,64	0,44	3,43	21,0
	0,5	42,5	–	–	–	0,89	20,3	0,54	0,78	0,53	4,16	25,5
	0,55	37,7	–	–	–	0,97	22,0	0,58	0,84	0,58	4,51	27,6

Радиационно-защитные свойства серных мастик на различных наполнителях определяли расчетным путем, по методике и справочным данным работы [150]. Необходимо отметить, что указанная методика имеет погрешность не более 10 %. Химический состав серных мастик на различных наполнителях приведен в табл. 5.20, а значения линейного коэффициента ослабления γ -излучения и коэффициента выведения быстрых нейтронов – в табл. 5.21.

Таблица 5.21

Радиационно-защитные свойства серных мастик на различных наполнителях

v_f	Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения, см ⁻¹			Коэффициент выведения нейтронов, см ⁻¹
	Энергия γ -излучения, МэВ			
	0,5	1,0	2,0	
Сажа				
0,15	$\frac{0,168}{4,14}$	$\frac{0,169}{4,09}$	$\frac{0,169}{4,10}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$
0,20	$\frac{0,122}{4,69}$	$\frac{0,123}{5,63}$	$\frac{0,123}{5,63}$	$4,95 \cdot 10^{-2}$
0,25	$\frac{0,086}{8,09}$	$\frac{0,087}{8,00}$	$\frac{0,087}{8,01}$	$5,15 \cdot 10^{-2}$
Ангидрит				
0,25	$\frac{0,192}{3,61}$	$\frac{0,140}{4,95}$	$\frac{0,099}{7,02}$	$4,45 \cdot 10^{-2}$
0,30	$\frac{0,197}{3,53}$	$\frac{0,143}{4,85}$	$\frac{0,101}{6,86}$	$4,51 \cdot 10^{-2}$
0,35	$\frac{0,199}{3,48}$	$\frac{0,143}{4,85}$	$\frac{0,102}{6,80}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$
Барит				
0,35	$\frac{0,236}{2,94}$	$\frac{0,161}{4,32}$	$\frac{0,113}{6,14}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$
0,40	$\frac{0,246}{2,82}$	$\frac{0,166}{4,18}$	$\frac{0,117}{5,94}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$
0,45	$\frac{0,254}{2,73}$	$\frac{0,170}{4,07}$	$\frac{0,120}{5,80}$	$3,60 \cdot 10^{-2}$

ν_f	Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения, см ⁻¹			Коэффициент выведения нейтронов, см ⁻¹
	Энергия γ -излучения, МэВ			
	0,5	1,0	2,0	
Ферроборовый шлак				
0,40	$\frac{0,186}{3,73}$	$\frac{0,136}{5,12}$	$\frac{0,096}{7,26}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$
0,50	$\frac{0,194}{3,57}$	$\frac{0,141}{4,92}$	$\frac{0,100}{6,97}$	$4,91 \cdot 10^{-2}$
0,55	$\frac{0,197}{3,52}$	$\frac{0,143}{4,85}$	$\frac{0,101}{6,86}$	$4,98 \cdot 10^{-2}$
Оксид свинца				
0,30	$\frac{0,413}{1,68}$	$\frac{0,223}{3,26}$	$\frac{0,142}{4,90}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$
0,35	$\frac{0,445}{1,56}$	$\frac{0,225}{3,08}$	$\frac{0,149}{4,65}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$
0,40	$\frac{0,475}{1,46}$	$\frac{0,236}{2,94}$	$\frac{0,156}{4,44}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$

Примечание. В числителе – значения линейного коэффициента ослабления γ -излучения, в знаменателе $h_{\frac{1}{2}}$ – толщина половинного ослабления, см.

Анализ табл. 5.21 показывает, что зависимости коэффициента ослабления γ - и нейтронного излучения от химической природы наполнителя, его количества и энергии излучения подчиняются классическим законам: увеличение степени наполнения и атомной массы химических элементов, входящих в состав материала наполнителя, приводит к повышению коэффициента μ и уменьшению Σ_n . Наибольшие значения Σ_n имеют мастики, наполненные сажей и ферроборовым шлаком. Кроме того, мастики на указанных наполнителях также обладают минимальными значениями соотношения μ/Σ_n .

По величине μ исследуемые наполнители можно расположить в ряд: оксид свинца > барит > ангидрит > ферроборовый шлак > сажа, а по соотношению μ/Σ_n (в соответствии с равенством (5.47)) – в ряд сажа > ферроборовый шлак > ангидрит > барит > оксид свинца.

**Значения коэффициентов экспериментально-статистических
моделей (5.48) и (5.49)**

Наполнитель	v_f	E_γ , МэВ	Значения коэффициентов					
			b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
Для $\mu = f(v_f, E_\gamma)$								
Сажа	0,15...0,25	0,5...2,0	0,123	$6,607 \cdot 10^{-4}$	$-3,67 \cdot 10^{-2}$	$-1,32 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-3}$
Ангидрит	0,25...0,35		0,143	$2,325 \cdot 10^{-3}$	$-4,275 \cdot 10^{-2}$	$-4,75 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$11,02 \cdot 10^{-3}$
Барит	0,35...0,45		0,166	$6,314 \cdot 10^{-3}$	$-6,134 \cdot 10^{-2}$	$-1,69 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{-4}$	$18,36 \cdot 10^{-3}$
Ферроборовый шлак	0,30...0,40		0,141	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$-4,205 \cdot 10^{-2}$	$-5,79 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$10,64 \cdot 10^{-3}$
Оксид свинца	0,40...0,55		0,225	$19,07 \cdot 10^{-3}$	-0,159	$-71,64 \cdot 10^{-4}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$60,67 \cdot 10^{-3}$
Для $\frac{\mu}{\Sigma_{\text{в}}} = f(v_f, E_\gamma)$								
Сажа	0,15...0,25	0,5...2,0	2,59	$1,32 \cdot 10^{-2}$	-0,777	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$-1,33 \cdot 10^{-2}$	0,200
Ангидрит	0,25...0,35		3,01	$5,11 \cdot 10^{-2}$	-0,906	$-1,32 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	0,234
Барит	0,35...0,45		3,51	$13,1 \cdot 10^{-2}$	-1,293	$-3,43 \cdot 10^{-2}$	$-1,33 \cdot 10^{-2}$	0,387
Ферроборовый шлак	0,30...0,40		2,98	$5,54 \cdot 10^{-2}$	-0,884	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$-3,89 \cdot 10^{-3}$	0,224
Оксид свинца	0,40...0,55		4,79	$36,18 \cdot 10^{-2}$	-3,320	$14,54 \cdot 10^{-2}$	$-23,33 \cdot 10^{-3}$	1,243

Математическая обработка полученных данных (табл. 5.22) проведена экспериментально-статистическими моделями вида:

$$\mu = b_0 + b_1 v_f + b_2 E_\gamma + b_{12} v_f E_\gamma + b_{11} v_f^2 + b_{22} E_\gamma^2; \quad (5.48)$$

$$\frac{\mu}{\Sigma_n} = b_0 + b_1 v_f + b_2 E_\gamma + b_{12} v_f E_\gamma + b_{11} v_f^2 + b_{22} E_\gamma^2, \quad (5.49)$$

где v_f – объемная доля наполнителя; E_γ – энергия γ -излучения, МэВ; b_i , b_{ij} – коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.22.

Полученные экспериментально-статистические модели (5.48) и (5.49) можно использовать при оптимизации рецептуры и технологии изготовления многофазных пропиточных композиций специального назначения.

5.10. МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ПРОПИТОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Качество строительных материалов, как правило, является комплексной характеристикой, оцениваемой по показателям нескольких свойств. Свойствами, определяющими качество серных мастик, предназначенных для изготовления радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры, являются подвижность смеси, средняя

плотность, пористость, прочность, химическая стойкость в различных агрессивных средах и радиационно-защитные свойства (линейный коэффициент ослабления γ -излучения и коэффициент выведения нейтронов). Значения показателей свойств для таких мастик не приведены в соответствующих нормативных документах, поэтому при назначении граничных значений выделенных свойств целесообразно использовать результаты исследований других авторов.

Например, в [151] установлено, что высокой проникающей способностью обладают смеси, предельное напряжение сдвига которых не превышает 25 Па. В данной работе указанное значение подвижности для серных мастик является максимальным ($\tau_{\max}$). Критерием, характеризующим подвижность мастик, является

$$k_{\tau} = \frac{\tau_{\max}}{\tau(v_f, C_a)}, \quad (5.50)$$

где $\tau(v_f, C_a)$ – предельное напряжение сдвига серной мастики (v_f – объемная доля наполнителя; C_a – концентрация добавки).

Анализ экспериментальных данных показывает, что указанному условию соответствуют модифицированные серные мастики (табл. 5.23).

Таблица 5.23

Составы серных мастик при $\tau(v_f, C_a) \leq 25$ Па

Наполнитель	Вид добавки	v_f	Концентрация добавки, % от массы серы	$\tau(v_f, C_a)$
Сажа	Керосин	0,15	2,5...8,0	20,4...25,4
Барит	Парафин	0,35	8,0	24,3
Ферроборовый шлак	Керосин	0,4	4,0	23,0

Как видно из указанной таблицы, для получения пропиточных композиций целесообразно использовать сажу, барит и ферроборовый шлак, а в качестве модификаторов – керосин и парафин.

Среднюю плотность, пористость и прочность мастик целесообразно объединить в показателе

$$k_q = k_p R_{pr}, \quad (5.51)$$

где R_{pr} – предел прочности при сжатии; k_p – коэффициент плотности, равный:

$$k_p = \frac{\rho_{av}}{\rho_{tr}}; \quad (5.52)$$

где ρ_{av} , ρ_{tr} – соответственно, средняя и истинная плотность мастики.

Проведя замену

$$\rho_{av} = \rho_{tr}(1 - \Pi), \quad (5.53)$$

(где Π – пористость), получим

$$k_p = \frac{\rho_{av}}{\rho_{tr}} = (1 - \Pi) \text{ и } k_q = k_p R_{pr} = R_{pr}(1 - \Pi). \quad (5.54)$$

Отсюда, принимая $k_{q,\max} = R_{pr,\max}$ при $k_{p,\max} = 1$ ($\Pi = 0$), предложим критерий, характеризующий физико-механические свойства мастик, вида

$$k_R = \frac{k_q(v_f, C_a)}{R_{pr,\max}}. \quad (5.55)$$

Стойкость радиационно-защитных серных мастик в различных агрессивных средах можно оценить аддитивной функцией вида

$$k_{ek} = \sum_i \left(\frac{k_E}{|\Delta S|} \right)_i, \quad (5.56)$$

где k_E – энергетический коэффициент стойкости в выбранной агрессивной среде; ΔS – удельное количество энергии, поглощенной материалом в данной агрессивной среде.

Материал, обладающий высокой стойкостью, соответствует условиям: $k_E = \max$ и $|\Delta S| = \min$. Это предопределяет условие для k_{ek} , а именно:

$$k_{ek} = \max. \quad (5.57)$$

Оценка эксплуатационных свойств серных мастик (химическая стойкость, морозо- и термостойкость) показывает, что наибольшей стойкостью обладают мастики, изготовленные на барите и ферроборовом шлаке (табл. 5.24).

Таблица 5.24

Значения $(k_E/|\Delta S|)_i$ и k_{ek} для различных составов радиационно-защитных серных мастик

Наполнитель	v_f	Значения $(k_E/ \Delta S)$ для агрессивных сред					k_{ek}
		HCl (pH=1)	5%-й NaCl	5%-й MgSO ₄	Морозостойкость	Термостойкость	
Ангидрит	0,30	0,001	0,194	0,001	0,189	0,098	0,483
Сажа	0,20	0,006	0,179	0,001	0,178	0,100	0,464
Барит	0,35	0,008	0,209	0,202	0,196	0,081	0,695
	0,40	0,007	0,195	0,186	0,185	0,167	0,740
	0,45	0,008	0,184	0,176	0,181	0,157	0,705
Ферроборовый шлак	0,40	0,001	0,200	0,200	0,180	0,155	0,736
	0,55	0,001	0,156	0,161	0,150	0,131	0,599

Радиационно-защитные свойства серных мастик с учетом области их применения целесообразно оценивать по соотношению μ/Σ_n (где μ – линейный коэффициент ослабления γ -излучения; Σ_n – коэффициент выведения нейтронов). Наилучшее значение указанного соотношения равно: $\mu/\Sigma_n = 1$. Отсюда критерий, учитывающий радиационно-защитные свойства мастик, равен:

$$k_\gamma = \left[\frac{\mu}{\Sigma_n} (v_f, E_\gamma) \right]^{-1}, \quad (5.58)$$

где E_γ – энергия γ -излучения.

Анализ экспериментально-статистических моделей $\frac{\mu}{\Sigma_n} = f(v_f, E_\gamma)$ показывает, что минимальные значения соотношений μ/Σ_n имеют мастики на основе сажи и ферроборового шлака (оценку можно провести по значению коэффициента b_0 из табл. 5.22).

Для оптимизации рецептуры серных мастик, предназначенных для изготовления радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры, обладающих максимальными показателями качества, целесообразно использовать критериальный подход, который заключается в построении обобщенного критерия качества (функционала качества по [80]). В данной работе с учетом области применения мастик предлагается следующий обобщенный критерий качества:

$$\Phi_{sb} = \alpha_1 \frac{\tau_{\max}}{\tau(v_f, C_a)} + \alpha_2 \frac{k_q(v_f, C_a)}{R_{pr, \max}} + \alpha_3 \sum_i \left(\frac{k_E}{|\Delta S|} \right)_i + \alpha_4 \left[\frac{\mu}{\Sigma_n} (v_f, E_\gamma) \right]^{-1},$$

где α_i – коэффициенты весомости.

Принимаем следующие значения коэффициентов весомости: $\alpha_1 = 0,5$; $\alpha_2 = 0,2$; $\alpha_3 = 0,2$ и $\alpha_4 = 0,1$. Результаты расчета Φ_{sb} , проведенные с учетом табл. 5.23 и 5.24, и оптимальные составы мастик, пригодных для изготовления радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры, сведены в табл. 5.25.

Из табл. 5.25 видно, что наибольшее значение обобщенного критерия качества у модифицированных мастик на ферроборовом шлаке. Основные свойства таких мастик приведены в табл. 5.26.

Мастики, наполняемые техническим углеродом и баритом, также можно использовать в качестве многофазных пропиточных композиций для изготовления материалов вариативно-каркасной структуры.

Таблица 5.25

Результаты расчета функционала качества и оптимальные составы пропиточных композиций (для энергии γ -квантов 1 МэВ)

Наполнитель	Модификатор (концентрация, % от массы серы)	v_f	Значения критериев				Φ_{sb}
			k_τ	k_R	k_{ek}	k_γ	
Сажа	Керосин (4 %)	0,15	1,030	0,822	0,464	0,390	0,811
Барит	Парафин (8 %)	0,35	1,030	0,422	0,695	0,293	0,767
Ферроборовый шлак	Керосин (4 %)	0,4	1,087	0,641	0,736	0,342	0,857

Таблица 5.26

Основные свойства пропиточных композиций на ферроборовом шлаке

Показатель	Значение
Предельное напряжение сдвига при $T = 150 \dots 160^\circ\text{C}$, Па	23,0
Средняя плотность, кг/м^3	2130
Пористость, %	9,6
Предел прочности при сжатии, МПа	28,0
Водопоглощение (360 сут), %	0,86
Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$	$1,62 \cdot 10^{-12}$
Максимальная рабочая температура, $^\circ\text{C}$	80
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	0,62
Термостойкость (100 теплосмен)	0,39
Морозостойкость, циклы	200
Коэффициент химической стойкости (360 сут): – вода – 5%-й р-р NaCl – 5%-й р-р MgSO_4 – р-р HCl ($\text{pH} = 1$)	0,97 0,95 0,95 0,96
Линейный коэффициент ослабления γ -излучения (см^{-1}) при энергии фотонов: – 0,5 МэВ – 1,0 МэВ – 2,0 МэВ	0,186 0,136 0,096
Коэффициент выведения нейтронов, см^{-1}	$4,77 \cdot 10^{-2}$

6. РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МНОГОФАЗНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

6.1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МНОГОФАЗНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В основу проектирования составов материалов специального назначения вариатропно-каркасной структуры могут быть положены различные принципы:

– изготовление конструкции с заданной толщиной:

$$h_c \leq h_{\max},$$

где h_c – толщина конструкции защиты; $h_{\max}$ – заданная толщина конструкции;

– создание конструкции с массой, не превышающей предельное значение:

$$m_c \leq m_{\max},$$

где m_c – масса конструкции; $m_{\max}$ – предельная масса конструкции.

Толщина защитного слоя зависит от энергии излучения, химического состава материала конструкции и требований по защитным характеристикам:

$$h_c = h_{1/2} + \frac{1}{\mu} \ln(B_D K),$$

где $h_{1/2}$ – толщина половинного ослабления; μ – линейный коэффициент ослабления γ -излучения бетона; $K = D_0 D^{-1}$ – кратность ослабления; D_0 , D – дозы излучения до и после слоя защиты; B_D – дозовый фактор накопления.

В радиационно-защитных серых бетонах каркасной структуры заполнитель может принимать только определенные значения. По результатам проведенных исследований (разд. 3) целесообразно принять следующие значения плотности упаковки свинцовой дроби: $v_{cf} = 0,50$, $0,55$ и $0,60$ (соответственно пустотности каркасов $\varepsilon = 0,50$; $0,45$ и $0,40$).

Химический состав серых бетонов каркасной структуры, изготовленных с применением свинцовой дроби и серной мастики на ферроборовом шлаке (объемная доля наполнителя в мастике $v_f = 0,4$), представлен в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Химический состав серных бетонов каркасной структуры

№ состава	Химический состав, %								
	Fe	Al	Si	Pb	B	Ca	S	Mg	O
Свинцовая защита	–	–	–	100	–	–	–	–	–
№ 1 ($v_{cf} = 0,50$)	0,13	2,88	0,08	82,8	0,11	0,76	9,06	0,59	3,63
№ 2 ($v_{cf} = 0,55$)	0,11	2,44	0,06	85,4	0,09	0,64	7,66	0,50	3,06
№ 3 ($v_{cf} = 0,60$)	0,09	2,04	0,05	87,8	0,08	0,54	6,41	0,42	2,56

По химическому составу рассчитывается линейный коэффициент ослабления γ -излучения (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Линейный коэффициент ослабления γ -излучения серного бетона каркасной структуры

Энергия γ -излучения E_γ , МэВ	Объемная доля заполнителя			
	0	0,50	0,55	0,60
0,5	0,186	0,992	1,073	1,154
1,0	0,136	0,448	0,501	0,534
1,5	0,105	0,350	0,374	0,397
5,0	0,060	0,272	0,293	0,314

Данные табл. 6.2 адекватно описываются линейной функцией

$$\mu = av_{cf} + b,$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Значения эмпирических коэффициентов

E_γ , МэВ	Значения коэффициентов	
	a	b
0,5	1,613	0,186
1,0	0,656	0,134
1,5	0,448	0,105
5,0	0,424	0,060

Результаты расчета толщины конструкции защиты в зависимости от кратности ослабления приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Толщина конструкции защиты, см

E_γ , МэВ	Объемная доля заполнителя			
	0	0,50	0,55	0,60
Кратность ослабления $K = 10$				
0,5	18,29	3,43	3,17	2,95
1	25,01	7,59	6,79	6,37
1,5	32,39	9,72	9,09	8,57
5	56,69	12,50	11,61	10,83
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^3$				
0,5	43,04	8,07	7,46	6,94
1	58,87	17,87	15,98	14,99
1,5	76,25	22,88	21,41	20,17
5	133,44	29,44	27,33	25,50
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^6$				
0,5	80,18	15,03	13,90	12,92
1	109,66	33,29	29,77	27,93
1,5	142,04	42,61	39,88	37,57
5	248,57	54,83	50,90	47,50
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^9$				
0,5	117,32	22,00	20,34	18,91
1	160,45	48,71	43,56	40,86
1,5	207,83	62,35	58,35	54,97
5	363,70	80,23	74,48	69,50

Значения эмпирических коэффициентов зависимости $h_c = f(E_\gamma)$ описываются функцией

$$h_c = \frac{a}{1 + b \exp(-cE_\gamma)},$$

где a , b , c – постоянные, значения которых приведены в табл. 6.5.

Значения эмпирических коэффициентов

Объемная доля заполнителя	Значения коэффициентов		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Кратность ослабления $K = 10$			
0	63,44	2,58	0,62
0,50	12,54	2,71	1,46
0,55	11,68	2,81	1,46
0,60	10,90	2,83	1,48
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^3$			
0	149,28	2,58	0,62
0,50	29,54	2,71	1,46
0,55	27,49	2,81	1,46
0,60	25,65	2,83	1,48
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^6$			
0	278,08	2,58	0,62
0,50	55,01	2,71	1,46
0,55	51,19	2,81	1,46
0,60	47,79	2,83	1,48
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^9$			
0	406,89	2,58	0,62
0,50	80,50	2,71	1,46
0,55	74,91	2,81	1,46
0,60	69,92	2,83	1,48

Из табл. 6.5. видно, что эмпирические коэффициенты a , b и c зависят от содержания заполнителя. Зависимости $a = f(v_{cf})$, $b = f(v_{cf})$ и $c = f(v_{cf})$ приведены в табл. 6.6 и 6.7.

Таблица 6.6

Значения эмпирических коэффициентов $a = a' \exp(b'v_{cf})$

Кратность ослабления	Значения коэффициентов	
	a'	b'
$K = 10$	64,41	-3,12
$K = 1 \cdot 10^3$	149,20	-3,09
$K = 1 \cdot 10^6$	277,94	-3,09
$K = 1 \cdot 10^9$	406,68	-3,09

Значения эмпирических коэффициентов $b = f(v_{cf})$ и $c = f(v_{cf})$

Кратность ослабления	Значения коэффициентов		
	a''	b''	c''
$b = (a'' + b'' v_{cf}^{c''})^{-1}$			
$K = 10 \dots 1 \cdot 10^9$	0,388	-0,152	2,830
$c = a''(b'' \exp(-c'' v_{cf}))$			
$K = 10 \dots 1 \cdot 10^9$	0,904	1,686	4,947

Зависимости коэффициентов a' и b' от кратности ослабления описываются функциями вида:

$$a' = 21,22 + 42,81 \lg(K) \text{ и } b' = \frac{-3,09}{1 - 0,385 \exp(-3,69 \lg(K))}.$$

Обобщая полученные данные (табл. 6.5...6.7), окончательно получим:

$$h_c = \frac{(21,22 + 42,81 \lg(K)) \exp\left(\frac{-3,09 v_{cf}}{1 - 0,385 \exp(-3,69 \lg(K))}\right)}{1 + \left(\frac{\exp(-0,904 E_\gamma (1,686 - \exp(-4,947 v_{cf})))}{0,388 - 0,152 v_{cf}^{2,83}}\right)}.$$

Предлагаемая зависимость применима для определения толщины конструкции защиты из серного бетона каркасной структуры в диапазонах:

- 1) кратность ослабления – $10 \leq K \leq 10^9$;
- 2) объемная доля заполнителя – $0 \leq v_{cf} \leq 0,6$;
- 3) энергия излучения – $0,5 \leq E_\gamma \leq 5$ МэВ.

Порядок расчета состава строительного материала вариатропно-каркасной структуры на основе многофазной пропиточной композиции следующий.

По заданным характеристикам источника излучения (энергии излучения, активности источника), требованиям по защитным характеристикам (кратности ослабления) и геометрическим размерам конструкции с применением зависимости $h_c = f(v_{cf}, E_\gamma, K)$ устанавливают объемное содержание заполнителя v_{cf} .

Для склеивания каркаса заполнителей применяется клеевая композиция, расход которой зависит от толщины слоя клея, его средней плотности, диаметра и плотности упаковки частиц. Определим расход клея. Примем расчетную схему, представленную на рис. 6.1.

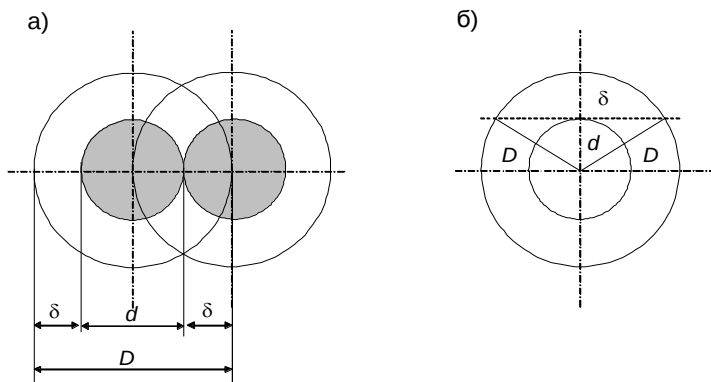


Рис. 6.1. Расчетная схема для определения расхода клея

Из рис. 6.1, б) определим радиус основания шарового сегмента:

$$r_c = \sqrt{D^2 - d^2}, \quad (6.1)$$

где $D = d + 2\delta$; d – диаметр частицы заполнителя; δ – толщина клеевого слоя.

Объем шарового сегмента высотой δ равен:

$$V_c = \frac{1}{6} \pi \delta (3r_c^2 + \delta^2) \text{ или } V_c = 2\pi \delta^2 \left(d + \frac{13}{12} \delta \right). \quad (6.2)$$

При контакте двух частиц ($N_c = 1$, здесь N_c – количество контактов) количество клея уменьшается на величину, равную

$$2V_c = 4\pi \delta^2 \left(d + \frac{13}{12} \delta \right), \quad (6.3)$$

при количестве частиц N_f –

$$4\pi \delta^2 N_f N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right). \quad (6.4)$$

Общее количество клея, которое можно нанести толщиной δ на N_f частиц, равно:

$$V = \pi d^2 \delta N_f. \quad (6.5)$$

С учетом экономии клея при контактном расположении частиц объемный его расход будет равен:

$$V_c = \pi d^2 \delta N_f - 4\pi \delta^2 N_f N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right), \quad (6.6)$$

или с учетом $N_f = \frac{6v_{cf}V_0}{\pi d^3}$:

$$V_c = \frac{6v_{cf}V_0\delta}{d^3} \left[d^2 - 4\delta N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right) \right], \quad (6.7)$$

где V_0 – объем конструкции (замеса).

Массовый расход клея равен:

$$P_g = \frac{6v_{cf}V_0\delta\rho_g}{d^3} \left[d^2 - 4\delta N_g \left(d + \frac{13}{12} \delta \right) \right], \quad (6.8)$$

где ρ_g – средняя плотность клея.

Затем рассчитываются расходы пропиточной композиции (серной мастики) и заполнителя по формулам:

– расход пропиточной композиции

$$P_{sb} = \left[\left(1 - v_{cf} \right) V_0 - \frac{6v_{cf}V_0\delta}{d^3} \left[d^2 - 4\delta N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right) \right] \right] \rho_{sb}; \quad (6.9)$$

– расход заполнителя P_{cf} :

$$P_{cf} = v_{cf}\rho_{cf}V_0, \quad (6.10)$$

где ρ_{cf} , ρ_{sb} – средняя плотность заполнителя и пропиточной композиции, соответственно.

Пропиточная композиция для изготовления радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры состоит из серного вяжущего и наполнителя. Изменением количества наполнителя варьируются свойства таких композиций (серных мастик). В разд. 4 показано, что доминирующим свойством, определяющим пригодность мастики для изготовления каркасного бетона, является ее подвижность.

Реологические свойства дисперсных систем зависят от обширной совокупности рецептурно-технологических факторов. Экспериментально-статистические модели, полученные многими исследователями, справедливы только для частных случаев. Обобщенные модели влияния содержания дисперсной фазы на реологические свойства смесей представлены уравнениями Эйнштейна, Муни, Гута – Смолвуда

и др. Эти модели достаточно точно позволяют прогнозировать влияние количества дисперсной фазы в узких диапазонах изменения степени наполнения композитов. При этом влияние размеров частиц дисперсной фазы, а следовательно, и связность смеси не учитываются. Наиболее значительный вклад в теорию вязкого течения дисперсных систем был внесен работами Ри, Эйринга и Г.М. Бартенева. Молекулярно-кинетическая теория течения дисперсных систем, разработанная Ри и Эйрингом и дополненная Г.М. Бартеневым, основана на гипотезе о направленном перемещении слоя частиц в направлении действия внешней силы и учитывает структурные изменения системы при ее разрушении. Однако эта теория справедлива для систем, частицы которых способны к диффузионному перемещению в дисперсионной среде.

Для течения дисперсных систем, содержащих частицы, диаметр которых значительно больше коллоидного, необходимо преодолеть силы внутреннего сопротивления, создающие энергетический барьер (энергия активации процесса течения), величиной [82]

$$U = ad_f^3 \left(\sqrt[3]{\frac{\eta_f}{v_f}} - 1 \right) \exp(bv_f), \quad (6.11)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты уравнения $\tau = f(v_f)$; d_f – диаметр частицы.

По известной U определяют количество наполнителя в смеси с заданным значением предельного напряжения сдвига τ_c :

$$v_{f,c} \left[1 + \frac{a}{\tau} \exp(bv_f) \left(\sqrt[3]{\frac{\eta_f}{v_{f,c}}} - 1 \right) \right]^3 = \eta_f, \quad (6.12)$$

где $v_{f,c}$ – объемная доля наполнителя; η_f – максимальная плотность упаковки частиц наполнителя.

По значению $v_{f,c}$ рассчитывают состав мастики:

– расход серы

$$P_s = (1 - v_{f,c}) \cdot \rho_s \frac{P_{sb}}{\rho_{sb}}; \quad (6.13)$$

– расход наполнителя

$$P_f = v_{f,c} \rho_f \frac{P_{sb}}{\rho_{sb}}, \quad (6.14)$$

где ρ_s, ρ_f – плотность серы и наполнителя, соответственно.

Таким образом, расчет состава материала вариативно-каркасной структуры проводится в два этапа: на первом – по заданным размерам конструкции защиты, характеристикам источника ионизирующего излучения и требованиям к защите (кратности ослабления) вычисляется объемная доля заполнителя (свинцовой дроби), затем по формуле (6.7) определяется объем, занимаемый клеевой композицией, а по формуле (6.8) – ее массовый расход. С учетом выражения (6.7) вычисляется расход пропиточной композиции (по формуле (6.9)), а по формуле (6.10) – расход заполнителя. На втором этапе с учетом выражений (6.11) и (6.12) по зависимостям (6.13) и (6.14) определяются расходы серы и наполнителя.

6.2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Проведенные исследования позволили установить требования, предъявляемые к качеству радиационно-защитных каркасных бетонов, и с применением разработанных методик многокритериальной оптимизации определить оптимальные составы каждого структурного уровня. При этом в основу оптимизации состава серных мастик (пропиточных композиций) положены выделенные критерии качества, из которых базовым является их подвижность, а в основу каркасов – пропиточная способность, зависящая от их пустотности.

Совмещение структурных уровней приводит к формированию нового материала – серного бетона каркасной структуры, предназначенного для защиты от радиации. Очевидно, что свойства (экстенсивные и интенсивные) этого материала будут отличаться от аналогичных свойств для каждого структурного уровня. Рассмотрим эти свойства, которые определяют качество радиационно-защитных бетонов каркасной структуры. В соответствии с декомпозицией системы качества разрабатываемых бетонов базовыми свойствами являются:

1) из группы физико-механических свойств – средняя плотность, пористость, предел прочности при изгибе и сжатии, сопротивление удару, модуль упругости и деформативности, коэффициент трещиностойкости и коэффициент интенсивности напряжений;

2) из группы эксплуатационных свойств – массопоглощение, коэффициент диффузии агрессивной среды в материал, коэффициент химической стойкости в воде и растворах солей, щелочей и кислот, предельная температура эксплуатации, термическая прочность, ко-

эффицент теплопроводности, теплоемкость, линейный коэффициент ослабления γ -излучения, коэффициент выведения нейтронов, радиационный разогрев и радиационная стойкость.

Средняя плотность мастик на ферроборовом шлаке равна 2130 кг/м^3 , а средняя плотность крупнопористого каркаса из свинцовой дробы, которая может быть определена по формуле

$$\rho_c = v_{gl}\rho_{gl} + (1 - v_{gl})\rho_{ld} \quad (6.15)$$

(где v_{gl} – объемная доля клея; ρ_{gl} , ρ_{ld} – соответственно, средние плотности клея и свинца), равна 10488 кг/м^3 . При этом пустотность каркаса составляет 44,05 %, следовательно, максимальная средняя плотность серного бетона каркасной структуры (без учета объема мастики, расходуемой на создание декоративно-защитного слоя на поверхности изделий), вычисленная по формуле

$$\rho_{con} = \varepsilon \rho_{sb} + (1 - \varepsilon)\rho_c \quad (6.16)$$

(здесь ε – пустотность; ρ_{sb} , ρ_c – соответственно, средняя плотность мастики и каркаса), равна 6806 кг/м^3 . Экспериментальные значения средней плотности и статистические показатели приведены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Экспериментальные значения параметров состояния

Показатель	Среднее, кг/м^3 (%)	Стандартное отклонение, кг/м^3 (%)	Коэффициент вариации, %
Средняя плотность	6520	115	1,76
Общая пористость	4,6	0,15	3,29

Как видно из указанной таблицы, применение каркасной технологии значительно повышает качество продукции. Создание декоративно-защитного слоя на поверхности изделия ($134,5 \text{ л/м}^3$) повышает декоративные характеристики изделия и повышает их долговечность в условиях воздействия агрессивных факторов (см. далее).

Поры в серных материалах образуются в результате термической усадки серы и образования газообразных продуктов реакции между серой и наполнителем. Ферроборовый шлак является по отношению

к расплаву серы химически активным наполнителем. Однако химическая реакция на границе раздела фаз «сера – наполнитель» протекает интенсивно, что предопределяет формирование плотного и прочного композиционного материала. Отсюда очевидно, что поры в таких материалах образуются в результате термической усадки серы, величина которой составляет 14,1 % [82]. Пористость в серных бетонах каркасной структуры можно вычислить по формуле

$$\Pi_{con} = 14,1(1 - v_f) \epsilon \quad (6.17)$$

и сопоставить со значениями, определяемыми экспериментально (табл. 6.8) и по зависимости

$$\Pi_{con} = (a + bv_f + cv_f^2) \epsilon, \quad (6.18)$$

где a , b , c – эмпирические коэффициенты уравнения $\Pi_{sb} = f(v_f)$; v_f – объемная доля наполнителя в мастике ($v_f = 0,4$).

Теоретические значения пористости серных бетонов каркасной структуры приведены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Значения общей пористости бетонов каркасной структуры

Показатель	Теоретическая зависимость	
	формула (6.17)	формула (6.18)
Пористость	3,73	4,25

Сопоставление данных табл. 6.8 и 6.9 показывает, что более точно рассчитать пористость разрабатываемого материала можно по формуле (6.18). Значения, определяемые по зависимости (6.17), являются нижней границей пористости таких материалов и могут быть приняты при проведении предварительных расчетов показателей средней плотности и пористости серных композитов каркасной структуры. Это подтверждает ранее сделанные предположения о применимости метода абсолютных объемов при расчете экстенсивных свойств бетонов каркасной структуры (разд. 2). Из табл. 6.8. и 6.9 видно также, что экспериментальные значения пористости незначительно (на 0,35 %) выше аналогичного показателя, рассчитанного по формуле (6.18). Это можно объяснить влиянием «горловин» и «манжетов» (по терминологии, используемой в [2]) свинцового каркаса.

Радиационно-защитные материалы вариатропно-каркасной структуры являются функциональными материалами, для которых основным свойством является средняя плотность, определяющая защитные функции. К прочности таких материалов обычно предъявляются невысокие требования (2...2,5 МПа).

Прочностные свойства разрабатываемого серного бетона (табл. 6.10) также зависит от свойств и количества структурных составляющих: прочность серной мастики – 28 МПа, а свинцового каркаса – 4,15 МПа.

Таблица 6.10

Прочностные свойства серных бетонов каркасной структуры

Показатель	Среднее значение, МПа	σ_R , МПа	ν_R , %	Теоретическое значение, МПа
Предел прочности при сжатии	17,7	0,83	4,70	14,7
Предел прочности при изгибе	3,16	0,11	3,57	–
Коэффициент трещиностойкости	0,18*	$6,19 \cdot 10^{-2*}$	3,44	–
Коэффициент конструктивного качества	2,72	0,08	2,97	2,15

Примечание. * – безразмерные величины; σ_R – стандартное отклонение; ν_R – коэффициент вариации.

Анализ табл. 6.10 показывает, что на прочностные свойства каркасных бетонов влияние оказывают граничные взаимодействия на границе раздела фаз «серная мастика – свинцовый каркас». Синергетический эффект, вычисленный по формуле, приведенной в [82]:

$$k_R = \frac{\Delta R}{R_0}$$

(где ΔR – разность между эмпирической прочностью и значением, вычисленным в точке, соответствующей наибольшему значению эмпирической прочности R_0), равен 17,2 %. Это дополнительно под-

тверждает, что правило смесей (аддитивного сложения) не применимо для вычисления интенсивных свойств.

Параметры трещиностойкости серного бетона каркасной структуры и его структурных составляющих оценивали по вязкости разрушения при неравновесных механических испытаниях в соответствии с рекомендациями ГОСТ 29167-91 для образцов первого типа. Механические испытания приводили на разрывной машине типа FM-1000 индикатором часового типа, с одновременной регистрацией прогиба образца и сигналов акустической эмиссии в полосе частотного диапазона 50...150 кГц. Регистрацию сигналов акустической эмиссии (АЭ) проводили с помощью акустико-эмиссионного устройства на базе прибора АФ-15.

Диаграммы разрушения серных бетонов каркасной структуры и его структурных составляющих (серной мастики и каркаса из свинцовой дроби) приведены на рис. 6.2, а силовые и энергетические параметры процесса разрушения – в табл. 6.11.

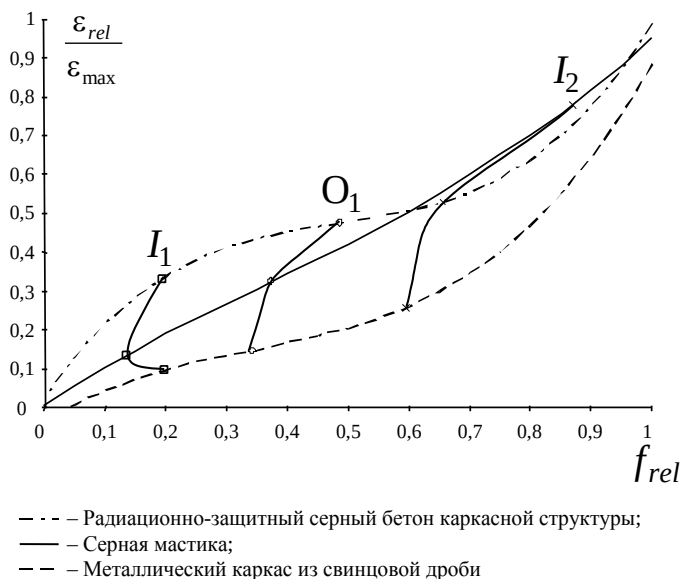


Рис. 6.2. Диаграммы «нормированная нагрузка – нормированная деформация» разрабатываемого материала

Результаты экспериментальных исследований

Материал	Значения коэффициентов				I_1	I_2	E_{rel}	K_c , МПа·м ^{0,5}
	c_3	c_2	c_1	c_0				
Серная мастика	2,06	–2,9	1,77	–0,002	0,16	0,81	0,43	0,32
Каркас	1,86	–1,91	0,97	–0,034	0,20	0,59	0,28	–
Серный бетон	2,89	–4,21	2,28	0,029	0,19	0,66	0,49	0,24

Анализ рис. 6.2 и табл. 6.11 показывает, что диаграмма деформирования серного бетона каркасной структуры представляет собой некоторую суперпозицию диаграмм деформирования его структурных составляющих: серной мастики (пропиточной композиции) и свинцового каркаса. Это особенно четко прослеживается по изменению значений границ I_1 и I_2 : значения указанных границ для серного бетона располагаются в диапазоне, граничные значения которого определяются соответствующими показателями для структурных составляющих.

Границы I_1 и I_2 можно использовать для оценки границ микротрещинообразования: I_1 – нижняя граница (зарождение и развитие микротрещин), I_2 – верхняя граница, соответствует образованию макротрещин и зарождению магистральной трещины. Границы I_1 и I_2 разделяют диаграмму деформирования на участки «0– I_1 », « I_1 – I_2 » и « I_2 –1», площади под которыми являются энергетическими характеристиками процесса разрушения. Точность анализа процесса разрушения повышается при совместном анализе нескольких зависимостей, например, зависимостей относительной работы разрушения A_d и суммарной энергии акустической эмиссии E_{AE} от нагрузки f_{rel} . Обработка экспериментальных данных рис. 6.2 и 6.3 показывает, что зависимости относительной работы разрушения $A_d = f(f_{rel})$ и энергии акустической эмиссии $E_{AE} = f(f_{rel})$ описываются функцией вида

$$Y_i = \frac{a + bf_{rel}}{1 + cf_{rel} + df_{rel}^2},$$

где a , b , c , d – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 6.12.

Результаты обработки экспериментальных данных

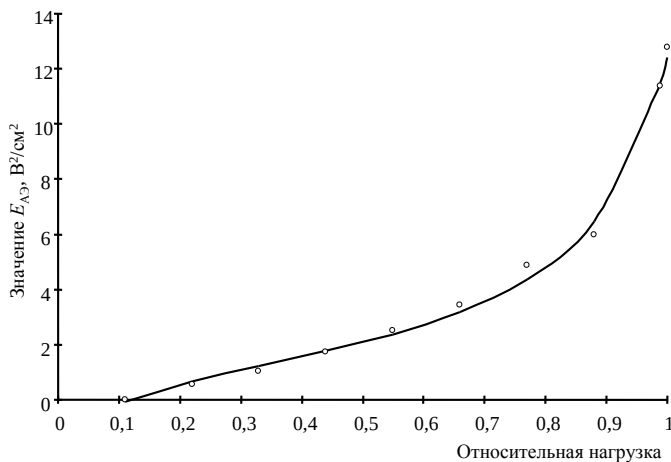
Материал	Эмпирические коэффициенты				Площадь под участками			Общая площадь
	a	b	c	d	$0-I_1$	I_1-I_2	I_2-1	
Серная мастика	$-0,007$	$0,174$	$-0,884$	$0,276$	$0,002$	$0,090$	$0,075$	$0,163$
	$-1,560$	$12,970$	$5,520$	$-5,600$	$0,016$	$0,771$	$0,863$	$1,603$
Каркас	$-0,004$	$0,062$	$-1,156$	$0,364$	$0,001$	$0,015$	$0,071$	$0,086$
	—	—	—	—	—	—	—	—
Серный бетон	$-0,008$	$0,252$	$-0,643$	$-0,145$	$0,004$	$0,067$	$0,122$	$0,197$
	$-0,949$	$6,886$	$0,096$	$-0,809$	$0,027$	$0,382$	$1,823$	$2,178$

Примечание. В числителе приведены данные для $A_d = f(f_{rel})$, в знаменателе – для $E_{AE} = f(f_{rel})$.

Совместный анализ диаграмм на рис. 6.2...6.4 указывает на справедливость представления I_1 и I_2 границами процесса трещинообразования. В начальный период нагружения (участок « $0-I_1$ ») происходит деформирование материала без значительного разрушения его структуры. Разрушаются только перенапряженные связи, общее количество которых можно оценить по величине внутренних напряжений. Как видно из табл. 6.12, структурные составляющие и серный бетон имеют невысокие структурные напряжения: для серной мастики величина S_{0-I_1}/S_{tot} (характеризует относительное количество энергии, расходуемой на участке « $0-I_1$ ») равна 0,98 %, для каркаса – $S_{0-I_1}/S_{tot} = 0,87$ %, а для серного бетона каркасной структуры – $S_{0-I_1}/S_{tot} = 1,95$ %. При этом энергия акустической эмиссии практически не выделяется: аналогичные показатели S_{0-I_1}/S_{tot} по диаграмме « $E_{AE} - f_{rel}$ » для серной мастики и бетона соответственно равны 1,0 и 1,24 %. На участке « I_1-I_2 » происходит интенсивное поглощение материалом внешней энергии вследствие зарождения и развития микротрещин (в том числе их ветвления на дефектах). В этот период расходуется следующее количество энергии: для серной мастики, каркаса и бетона, соответственно, $S_{I_1-I_2}/S_{tot} = 55,03$; 17,76 и 33,82 %. При этом количество выделяющейся АЭ для серной ма-

стики и бетона, соответственно, равно 48,10 и 17,54 %. Сопоставление этих данных показывает, что на участке « I_1-I_2 » нагрузку в основном воспринимает серная мастика, имеющая более высокий модуль упругости.

а)



б)

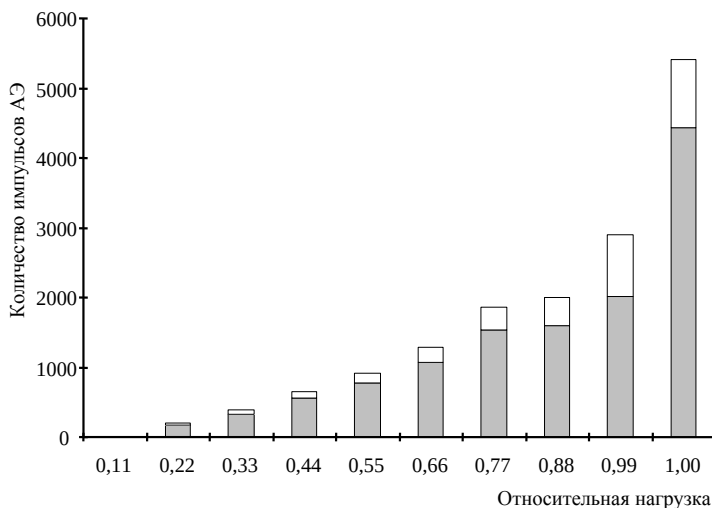
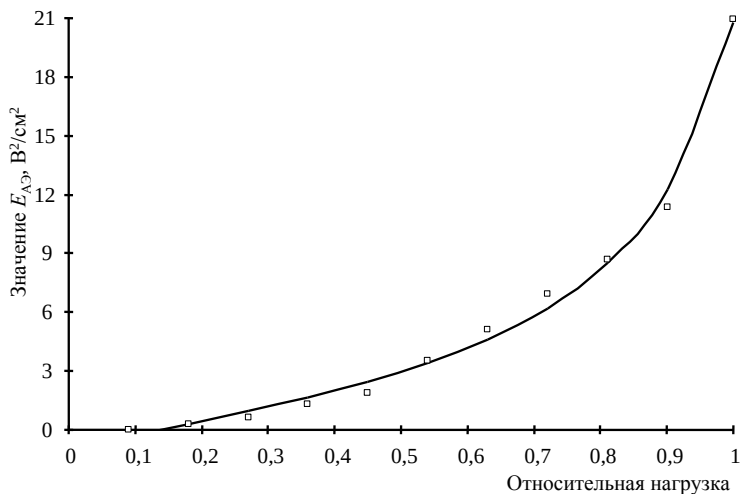


Рис. 6.3. Параметры акустической эмиссии, возникающей при разрушении серной мастики:

а) диаграмма « $E_{AE} - f_{rel}$ »; б) диаграмма «Количество импульсов АЭ – f_{rel} »

а)



б)

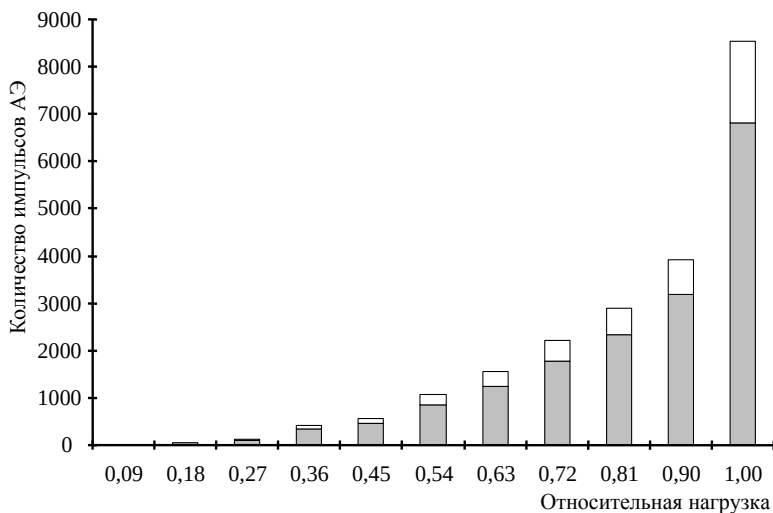


Рис. 6.4. Параметры акустической эмиссии, возникающей при разрушении серного бетона каркасной структуры:

а) диаграмма « $E_{AE} - f_{rel}$ »; б) диаграмма «Количество импульсов АЭ – f_{rel} »

На участке « I_2-1 » (объединение микротрещин в макротрещины и зарождение магистральной трещины) интенсивно разрушается каркас. На это указывают следующие данные: по $A_d = f(f_{rel})$ для сер-

ной мастики, свинцового каркаса и серного бетона каркасной структуры показатель S_{I_2-1}/S_{tot} соответственно равен 45,77; 82,36 и 61,94 %, а по $E_{AE} = f(f_{rel})$ для серной мастики и бетона – $S_{I_2-1}/S_{tot} = 53,84$ и 83,70 %, соответственно.

Таким образом, структурные составляющие серного бетона каркасной структуры имеют различные периоды интенсивной работы: серная мастика, как более упругий компонент, на участке « I_1-I_2 », а свинцовый каркас – на участке « I_2-1 ». Это оказывает значительное влияние и на деформирование серного бетона, который также интенсивно разрушается на участке « I_2-1 ». Кроме того, представленные данные указывают, что серные бетоны каркасной структуры по сравнению с серными мастиками имеют более дефектную структуру.

6.3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

6.3.1. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Пропиточная композиция в серных бетонах каркасной структуры выполняет защитную функцию: предотвращает взаимодействие жидких агрессивных сред со свинцовым каркасом. Проведенными исследованиями установлено, что коэффициент диффузии жидких агрессивных сред в структуру серных мастик $D_{sb} = 1,62 \cdot 10^{-12}$ м²/с. При этом очевидно, что коэффициент диффузии агрессивной среды в серный бетон каркасной структуры будет иметь значения, сопоставимые с D_{sb} . Коэффициент диффузии агрессивной среды в структуру серного бетона каркасной структуры, вычисленный из данных по водопоглощению (рис. 6.5) имеет более высокое значение $D_{con} = 1,95 \cdot 10^{-12}$ м²/с, что косвенно подтверждает более дефектную структуру бетонов по сравнению с мастиками.

Анализ рис. 6.5 показывает, что водопоглощение разрабатываемых бетонов практически прекращается через 180 сут экспозиции в воде. По величине водопоглощения с использованием известной зависимости

$$\Pi_{op} = \rho_{con} W_m$$

(здесь ρ_{con} – относительная средняя плотность бетона; W_m – массовое водопоглощение) можно вычислить открытую пористость бетона P_{op} . При $\rho_{con} = 6520$ кг/м³ и максимальном водопоглощении $W_m = 0,135$ % открытая пористость равна 0,88 %.

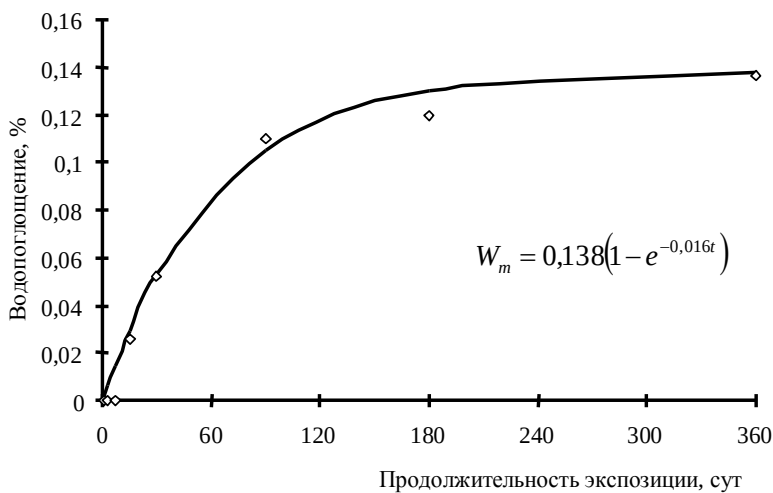


Рис. 6.5. Водопоглощение радиационно-защитных серных бетонов каркасной структуры

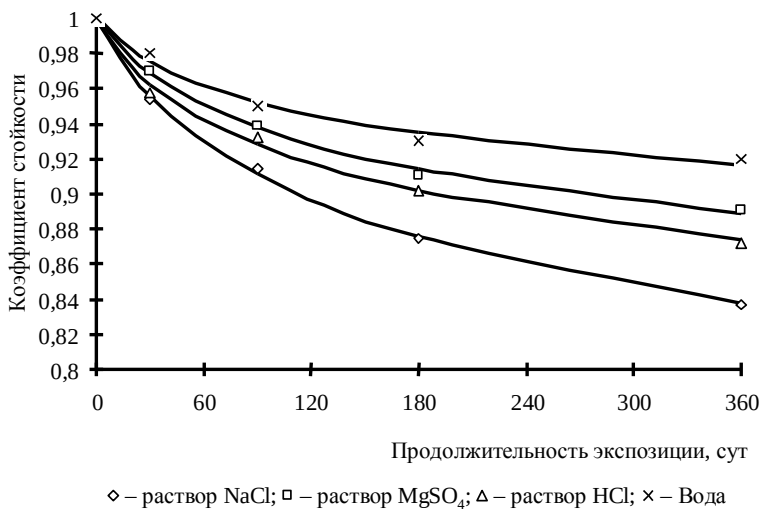


Рис. 6.6. Стойкость серных бетонов каркасной структуры в различных агрессивных средах

Повышенная дефектность структуры бетона приводит также к более интенсивному снижению прочности бетонов в агрессивных средах (рис. 6.6 и табл. 6.13).

Таблица 6.13

Значения эмпирических коэффициентов модели (4.31), кинетических и энергетических параметров процесса деструкции бетонов каркасной структуры в различных агрессивных средах

Среда	Эмпирические коэффициенты			n	$k_{\text{д}}$, сут ⁻¹	$B_{\text{Е}}$, Дж/моль	ΔS , Дж/ (моль·К)	U , Дж/моль	$k_{\text{Е}}$	$k_{\text{ст}}$
	a	b	c							
Химическая стойкость										
NaCl	1,008	$2,73 \cdot 10^{-2}$	13,42	14,42	$3,64 \cdot 10^{-26}$	-247790	-344,51	145127	1,41	0,84
MgSO ₄	0,988	$3,44 \cdot 10^{-2}$	21,98	22,98	$5,81 \cdot 10^{-37}$	-37033	-549,01	206719	1,26	0,89
HCl	1,021	$3,75 \cdot 10^{-2}$	19,79	20,79	$3,80 \cdot 10^{-34}$	-338668	-496,69	190654	1,29	0,87
Вода	0,962	$4,14 \cdot 10^{-2}$	31,63	32,63	$4,40 \cdot 10^{-49}$	-508173	-779,56	275865	1,19	0,92
Морозостойкость										
T -поле	1,000	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,026	$1,28494 \cdot 10^{-9}$	-58027	-24,5	50722,2	6,94	0,71
Термостойкость										
T -поле	0,906	0,217	4,75	5,75	$5,39 \cdot 10^{-14}$	-116630	-137,37	75692,2	1,85	0,55

Примечание. T -поле – температурное поле.

Анализ табл. 6.13 показывает, что энергетические параметры процесса деструкции имеют высокие значения, что свидетельствует о наличии в структуре материала повышенной свободной энергии (высокие значения ΔS), которая в процессе эксплуатации медленно выделяется (константа деструкции имеет невысокие значения).

Сопоставление коэффициентов химической стойкости для серных бетонов каркасной структуры с аналогичными показателями для сверхтяжелых бетонов для защиты от радиации, разработанных в [137], показывает, что разрабатываемые бетоны имеют на 10...50 % (в зависимости от среды) более высокую стойкость.

6.3.2. ТЕРМО- И МОРОЗОСТОЙКОСТЬ

Невысокое водопоглощение и наличие в структуре бетона каркаса из свинцовой дробы оказывает значительное влияние на напряженное состояние бетона. При изменении температуры эксплуатации напряженное состояние материала определяется упруго-деформативными характеристиками компонентов и рецептурой материала. Расчет величины внутренних напряжений рационально

проводить с применением структурной модели композиционного материала по формулам:

– в тангенциальном направлении

$$\sigma_t = \frac{-\Delta\varepsilon \cdot \left(2 \frac{v_f}{\eta_f} + 1 \right)}{\frac{1}{E_m} \cdot \left[\left(2 \frac{v_f}{\eta_f} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{v_f}{\eta_f} - 1 \right) \right] + \frac{2}{E_k} \cdot \left(1 - \frac{v_f}{\eta_f} \right) \cdot (1 - 2\mu_k)} ;$$

– в радиальном направлении

$$\sigma_r = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \left(1 - \frac{v_f}{\eta_f} \right)}{\frac{1}{2E_m} \cdot \left[\left(2 \frac{v_f}{\eta_f} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{v_f}{\eta_f} - 1 \right) \right] + \frac{1}{E_k} \cdot \left(1 - \frac{v_f}{\eta_f} \right) \cdot (1 - 2\mu_k)} ,$$

где v_f – объемная степень наполнения материала; η_f – максимальная плотность упаковки частиц наполнителя в объеме композита; μ_k , μ_m – коэффициенты Пуассона заполнителя и вяжущего; E_k , E_m – модули упругости заполнителя и вяжущего; $\Delta\varepsilon$ – разность деформаций.

Величина деформаций равна:

$$\Delta\varepsilon = (\alpha_k - \alpha_m) \Delta T ,$$

где α_k , α_m – коэффициенты температурного линейного расширения зерна и вяжущего; ΔT – изменение температуры.

Изменение температуры сопровождается не только естественным ростом внутренних напряжений, но и изменением их направления (табл. 6.14). Изменение направления напряжений (смена растягивающих напряжений на сжимающие), возникающих при замораживании материала, приводит к возникновению сил, препятствующих увеличению кристаллизационного давления воды, а также способствует ее выдавливанию из материала. Это позволяет прогнозировать достаточно высокую морозостойкость серных композитов. Снижение прочности при циклическом замораживании происходит вследствие нарушения сплошности контакта на границе раздела фаз (развиваются растягивающие напряжения в радиальном направлении). При нагревании серного композита возникающие внутренние напряжения по величине превышают предел прочности серы. В этом случае очевидно интенсивное разупрочнение таких композитов.

Внутренние напряжения в серных композитах

Вид наполнитель	Напряжения, МПа	Объемная доля дисперсной фазы		
		0,2	0,4	0,6
Свинец ($E_k = 16000$ МПа; $\alpha_k = 28,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\mu_k = 0,45$)	Нагрев на 60°C (от 20 до 80°C)			
	σ_r	16,79	10,74	4,25
	σ_t	-11,48	-13,11	-14,87
	Охлаждение на 40°C (от 20 до -20°C)			
	σ_r	-11,19	-7,16	-2,83
	σ_t	7,65	8,74	9,91

Примечание. $E_s = 6000$ МПа; $\alpha_s = 64,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\mu_s = 0,2$.

На напряженное состояние материала значительное влияние оказывают деформативные свойства наполнителя. При $\alpha_k \alpha_s^{-1} \rightarrow 1$ деформации оболочки минимальны, а следовательно, минимальны и внутренние напряжения. Для композитов, изготовленных на таких дисперсных фазах, можно прогнозировать высокую стойкость.

Экспериментальные исследования термо- и морозостойкости подтверждают справедливость теоретических заключений (рис. 6.7 и 6.8, табл. 6.13).

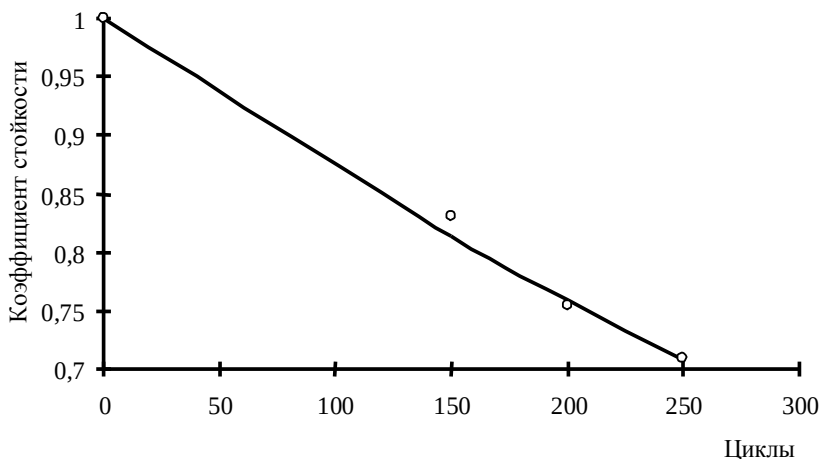


Рис. 6.7. Морозостойкость бетона каркасной структуры

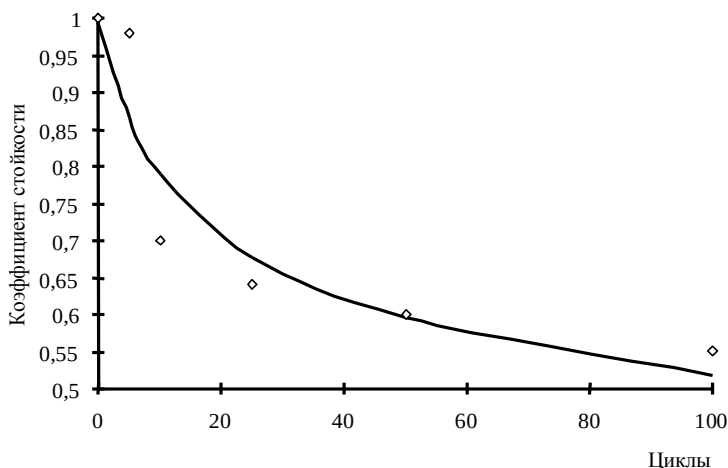


Рис. 6.8. Термостойкость бетона каркасной структуры

Из представленных экспериментальных данных видно, что термостойкость серных композитов значительно ниже морозостойкости. Сопоставление аналогичных экспериментальных данных для серного бетона и мастик показывает, что пропиточные композиции обладают более высокой стойкостью, что объясняется очевидным влиянием свинцового каркаса.

В расчете напряженного состояния серного композита как при повышенных, так и пониженных температурах использован постоянный перечень рецептурных факторов. Справедливость результатов расчета указывает на идентичность механизмов разупрочнения серных композитов в температурном поле и общность влияния рецептурных факторов.

Нагревание твердых тел в основном приводит к снижению значений показателей их механических характеристик [135]. Для серных сверхтяжелых бетонов наблюдается классическое изменение прочности с повышением температуры [137]. Аналогично изменяется прочность материалов каркасной структуры (рис. 6.9).

Математическая обработка экспериментальных данных показывает, что зависимость прочности серного бетона каркасной структуры от температуры эксплуатации описывается функцией вида

$$R_T = R_0 (1,0 + 3,0 \cdot 10^{-4} T - 2,0 \cdot 10^{-5} T^2), \quad (6.21)$$

где T – температура эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$; R_0 – прочность материала при $T = 20^{\circ}\text{C}$.

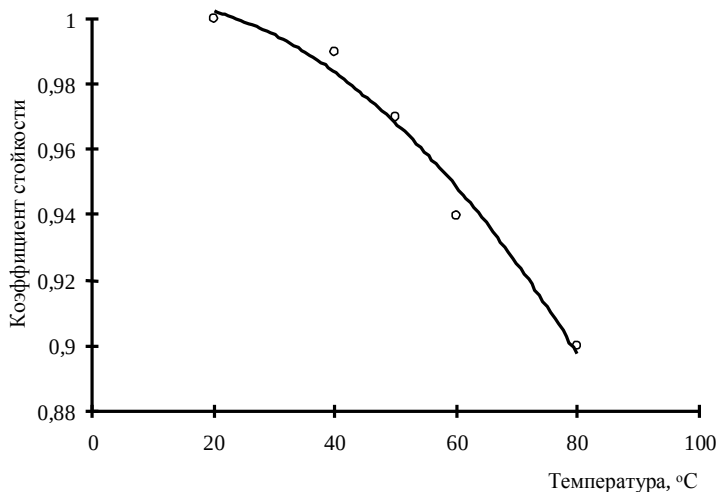


Рис. 6.9. Изменение прочности строительного материала вариатропно-каркасной структуры при нагревании

Анализ уравнения (6.21) показывает, что при увеличении температуры скорость изменения прочности возрастает:

$$\frac{dR_T}{dT} = R_0 (3,0 \cdot 10^{-4} - 4,0 \cdot 10^{-5} T),$$

что предполагает дальнейшее ускорение процесса снижения прочности в диапазоне температур выше исследованных. Поэтому целесообразно принять предельную температуру эксплуатации серных бетонов каркасной структуры 80 °С. При этом максимальное снижение прочности составит 10 % (табл. 6.15).

Таблица 6.15

Предельная температура эксплуатации бетона каркасной структуры

Показатель	Допустимое снижение прочности бетона, %			
	5	10	15	20
T_{ec}	60,47	80,34	95,85	109,2

6.3.3. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основными факторами, влияющими на теплопроводность бетона каркасной структуры, являются теплопроводность и содержание пропиточной композиции и свинцового каркаса. Выше было показано, что для расчета коэффициента теплопроводности серных компо-

зитов применима формула К. Лихтенеккер. По указанной зависимости вычислен коэффициент теплопроводности радиационно-защитного серного бетона каркасной структуры. Для этого преобразуем формулу к виду

$$\lg \lambda_{con} = (1 - \varepsilon) \cdot \lg \lambda_c + \varepsilon \cdot \lg \lambda_{sb}, \quad (6.22)$$

где ε – пустотность каркаса; λ_{sb} , λ_c – соответственно, коэффициент теплопроводности серной мастики и свинцового каркаса.

Исходные данные для расчета следующие: $\lambda_c = 12,9$ Вт/(м·К), $\lambda_{sb} = 0,62$ Вт/(м·К), $\varepsilon = 44,05$ %. При указанных значениях теплопроводности структурных составляющих, а также с учетом защитно-декоративного слоя серной мастики коэффициент теплопроводности радиационно-защитного серного бетона каркасной структуры равен: $\lambda_{con} = 2,26$ Вт/(м·К), а коэффициент теплоемкости $c_{con} = 496$ Дж/(кг·К) (теплоемкости свинца, серы и ферроборового шлака, соответственно, равны 128, 740 и 814 Дж/(кг·К)). Сопоставление значений аналогичных показателей традиционных защитных бетонов позволяет констатировать, что разработанный материал обладает теплозащитными свойствами, сопоставимыми со свойствами лучших отечественных и зарубежных аналогов.

6.3.4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Воздействие ионизирующих излучений приводит к необратимым изменениям в структуре материалов, что сопровождается снижением качественных показателей материала. Интенсивность структурных изменений под действием ионизирующих излучений зависит от двух главных факторов: характеристик исходных веществ (строения материала и его свойств) и вида радиационных нагрузок (компонентного и энергетического состава ионизирующих излучений, воздействующих на материал, плотности их потоков, величин поглощенных доз и условий облучения). Основным рецептурным фактором является содержание выбранных компонентов композита. Химический состав серных бетонов каркасной структуры представлен в табл. 6.16, а радиационно-защитные свойства – в табл. 6.17.

Таблица 6.16

Химический состав серных бетонов каркасной структуры

Химический состав, %								
Fe	Al	Si	Pb	B	Ca	S	Mg	O
0,13	2,84	0,08	83,02	0,11	0,75	8,93	0,58	3,57

Анализ указанной таблицы показывает, что разработанные серные бетоны каркасной структуры имеют более высокий коэффициент ослабления гамма-лучей, чем бетон на портландцементе и на обычных заполнителях ($0,177 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 6.17

Радиационно-защитные свойства разработанных бетонов

Энергия, МэВ	μ , см^{-1}	Σ_n , см^{-1}	$h_{\frac{1}{2}}$, см	Содержание элемента, кг/м ³	
				Pb	B
0,5	0,958	$1,776 \cdot 10^{-2}$	0,72	5495,71	7,19
1,0	0,451		1,54		
1,5	0,338		2,05		
5,0	0,263		2,64		

Оценить величину радиационного разогрева можно по модели, в соответствии с которой величина разогрева T под действием ионизирующего излучения составит:

$$T = T_c + \frac{A_0 e_0}{4\pi R^2 \alpha} \left(1 - e^{-\mu x} \right) \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{c_m \rho} t} \right), \quad (6.23)$$

а в стационарном режиме

$$T_{\max} = T_c + \frac{A_0 e_0}{4\pi R^2 \alpha} \left(1 - e^{-\mu x} \right), \quad (6.24)$$

где ρ – средняя плотность материала защитного слоя; c_m – теплоемкость материала защиты; μ – коэффициент линейного ослабления γ -излучения материалом защитного слоя; x – толщина защитного слоя; A_0 – активность источника; e_0 – усредненное значение энергии фотонов; t – время; R – расстояние между слоем защиты и источником; α – коэффициент теплоотдачи.

Результаты расчетов величины радиационного разогрева приведены в табл. 6.18 (при расчете приняты следующие значения: $h = 50$ мм, $R = 1$ м; в числителе – разогрев при энергии фотонов 0,5 МэВ, в знаменателе – при 1 МэВ.). Из табл. 6.18 видно, что при эксплуатации в средах, имеющих активность 10^{16} Бк, защитные конструкции необходимо принудительно охлаждать.

Таблица 6.18

Радиационный разогрев серных бетонов каркасной структуры

Активность источника, Бк	Температура разогрева ΔT , °C		
	Коэффициент теплоотдачи, Дж/(м ² ·K)		
	1	5	10
10 ¹³	$\frac{0,06}{0,11}$	$\frac{0,01}{0,02}$	$\frac{0,01}{0,01}$
10 ¹⁴	$\frac{0,63}{1,14}$	$\frac{0,13}{0,23}$	$\frac{0,06}{0,11}$
10 ¹⁵	$\frac{6,31}{11,40}$	$\frac{1,26}{2,28}$	$\frac{0,63}{1,14}$
10 ¹⁶	$\frac{63,13}{113,97}$	$\frac{12,63}{22,79}$	$\frac{6,31}{11,40}$

Показатели разработанных материалов сведены в табл. 6.19.

Таблица 6.19

**Основные свойства радиационно-защитных серных бетонов
вариативно-каркасной структуры**

Показатель	Значение
Средняя плотность, кг/м ³	6520
Пористость, %	4,6
Предел прочности при сжатии, МПа	17,7
Предел прочности при изгибе, МПа	3,16
Модуль упругости, МПа	790
Коэффициент трещиностойкости	0,18
Коэффициент конструктивного качества, МПа	2,72
Коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м ^{1/2}	0,24
Водопоглощение (360 сут), %	0,135
Коэффициент диффузии, м ² /с	1,95·10 ⁻¹²
Максимальная рабочая температура, °C	80
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·K)	2,26
Термостойкость (100 теплосмен)	0,5
Морозостойкость, циклы	50

Показатель	Значение
Коэффициент химической стойкости (360 сут):	
– вода	0,92
– 5%-й р-р NaCl	0,84
– 5%-й р-р MgSO ₄	0,89
– р-р HCl (рН=1)	0,87
Линейный коэффициент ослабления γ-излучения (см ⁻¹) при энергии фотонов:	
– 0,5 МэВ	0,958
– 1,0 МэВ	0,451
– 1,5 МэВ	0,338
– 5,0 МэВ	0,263
Коэффициент выведения нейтронов, см ⁻¹	$1,776 \cdot 10^{-2}$
Коэффициент радиационной стойкости при поглощенной дозе (1 МГр)	0,95...0,97

Как следует из представленной таблицы, разработанные бетоны вариативно-каркасной структуры обладают высокими эксплуатационными свойствами, что позволяет рекомендовать их для изготовления защитных покрытий в бункерах и хранилищах, предназначенных для хранения радиоактивных отходов, а также для изготовления различных строительных изделий и конструкций, эксплуатирующихся в условиях рентгеновского и гамма-нейтронного излучения.

7. РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ МЕТАЛЛОБЕТОНЫ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

7.1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МЕТАЛЛОБЕТОНОВ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Как и в случае строительных материалов вариатропно-каркасной структуры на многофазных пропиточных композициях (разд. 6.1), в основу проектирования состава вариатропно-каркасного металлобетона специального назначения могут быть положены различные принципы:

- изготовление конструкции с заданной толщиной

$$h_c \leq h_{\max},$$

где h_c – толщина конструкции защиты; $h_{\max}$ – заданная толщина конструкции;

- создание конструкции с массой, не превышающей предельное значение

$$m_c \leq m_{\max},$$

где m_c – масса конструкции; $m_{\max}$ – предельная масса конструкции;

- проектирование конструкции с заниженным расходом свинца

$$P_{ld} \rightarrow \min$$

(этот принцип следует из существенно большего отношения для металлобетона P_{ic}/P_{fr} , где P_{ic} – стоимость пропиточного материала, P_{fr} – стоимость материала каркаса).

Последние два принципа могут быть осуществлены посредством определения необходимой толщины конструкции, а именно:

$$S_c h_c (\rho_f - v_f (\rho_m - \rho_f)) \leq m_{\max};$$

$$S_c h_c (1 - v_f) \rho_m \rightarrow \min,$$

где S_c – площадь конструкции (для сравнительных расчетов можно принять $S_c = 1 \text{ м}^2$); v_f – объемная доля заполнителя (для вариатропно-каркасных металлобетонных композиций $0,52 \leq v_f \leq 0,74$); ρ_m – средняя плотность пропиточной композиции (свинца); ρ_f – средняя плотность заполнителя.

При заданных граничных значениях $m_{\max}$, $P_{ld, \min}$ можно определить требуемое количество заполнителя в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} v'_f \geq \left(\frac{m_{\max}}{S_c h_c} + \rho_f \right) (\rho_m - \rho_f) \\ v''_f \geq 1 - \frac{P_{d.\min}}{S_c h_c \rho_m} \end{array} \right.$$

Расход свинца, требуемый для изготовления конструкции массой $m_{\max}$, равен:

$$P_{d.\min} = \left(\frac{m_{\max}}{S_c h_c} - \rho_f \right) \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_m} \right), \text{ то } v'_f = v''_f.$$

Толщина защитного слоя зависит от энергии излучения, химического состава материала конструкции и требований по защитным характеристикам:

$$h_c = h_{1/2} + \frac{1}{\mu} \ln(B_D K),$$

где $h_{1/2}$ – толщина половинного ослабления; μ – линейный коэффициент ослабления бетона; $K = D_0 D^{-1}$ – кратность ослабления; D_0 , D – дозы излучения до и после слоя защиты; B_D – дозовый фактор накопления.

В вариативно-каркасных металлобетонах для защиты от радиации заполнитель может формировать только определенные конфигурации, так как минимальная плотность упаковки частиц сферической формы $v_f = 0,52$, а максимальная – $v_f = 0,74$. При объемной доле заполнителя $v_f < 0,52$ организовать равномерное его распределение по объему изделия затруднительно (особенно это верно при значительной разнице в плотностях заполнителя и пропиточной композиции). Поэтому при проектировании составов вариативно-каркасных бетонов целесообразно принимать фиксированные значения v_f , а именно: $v_f = 0,52$, $0,63$ и $0,74$.

Если в результате расчета будет установлено, что требования по защитным и геометрическим характеристикам конструкции (изделия) будут удовлетворены только при $v_f < 0,52$, то целесообразно применять многослойные конструкции, состоящие из металлобетона, содержащего каркас заполнителя с $v_f = 0,52$ (слой № 1), и ненаполненного металла (слой № 2).

Исходным пунктом определения толщины конструкции из вариатропно-каркасных металлобетонов для защиты от радиации на ферроборовом шлаке является химический состав вариатропно-каркасных металлобетонов (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Химический состав металлобетонов

№ состава	Химический состав, %							
	Fe	Al	Si	Pb	B	Ca	Mg	O
Свинцовая защита	–	–	–	100	–	–	–	–
№ 1 ($v_f = 0,52$)	0,33	7,44	0,20	78,90	0,29	1,96	1,53	9,36
№ 2 ($v_f = 0,63$)	0,46	10,44	0,28	70,40	0,40	2,75	2,14	13,13
№ 3 ($v_f = 0,74$)	0,64	14,56	0,39	58,73	0,56	3,83	2,99	18,31

По химическому составу композита с применением справочных данных [135; 150] рассчитывается линейный коэффициент ослабления γ -излучения (табл. 7.2, рис. 7.1):

$$\mu = \rho_c \sum_{i=1}^m \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i P_i, \quad (7.1)$$

где $\rho_c = \rho_f - v_f (\rho_m - \rho_f)$ – средняя плотность металлобетона; $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$,

P_i – соответственно, массовый коэффициент ослабления и содержание i -го химического элемента.

Таблица 7.2

Линейный коэффициент ослабления γ -излучения металлобетона на ферроборовом шлаке

E_γ , МэВ	Объемная доля заполнителя			
	0	0,52	0,63	0,74
0,5	1,803	0,992	0,821	0,649
1,0	0,798	0,475	0,407	0,339
1,5	0,587	0,357	0,309	0,260
5,0	0,481	0,273	0,229	0,185

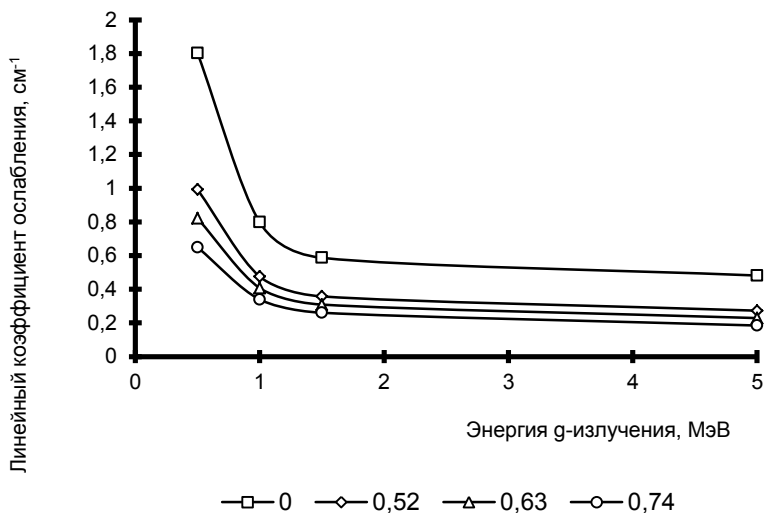


Рис. 7.1. Зависимость линейного коэффициента ослабления от энергии γ -излучения и состава металлобетона

Зависимость $\mu = f(E_\gamma)$ описывается функцией

$$\mu = a \exp\left(\frac{b}{E_\gamma}\right), \quad (7.2)$$

где a , b – коэффициенты.

Значения коэффициентов a и b , найденные в результате регрессионного анализа данных (рис. 7.1) при модели (7.2), приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Значения эмпирических коэффициентов

Объемная доля заполнителя	Значения коэффициентов	
	a	b
0,52	0,226	0,740
0,63	0,196	0,715
0,74	0,167	0,680

Зависимость толщины слоя защиты зависит от кратности ослабления представлена в табл. 7.4.

Толщина конструкции защиты

E_γ , МэВ	Объемная доля заполнителя			
	0	0,52	0,63	0,74
Кратность ослабления $K = 10$				
0,5	1,89	3,43	4,14	5,24
1	4,26	7,16	8,36	10,04
1,5	5,80	9,52	11,01	13,06
5	7,07	12,47	14,87	18,43
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^3$				
0,5	4,44	8,07	9,76	12,33
1	10,04	16,85	19,68	23,64
1,5	13,65	22,40	25,92	30,75
5	16,64	29,35	35,02	43,38
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^6$				
0,5	8,27	15,03	18,17	22,98
1	18,69	31,39	36,65	44,04
1,5	25,42	41,73	48,28	57,27
5	30,99	54,68	65,23	80,81
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^9$				
0,5	12,10	21,99	26,59	33,62
1	27,35	45,93	53,63	64,43
1,5	37,19	61,05	70,64	83,80
5	45,34	80,00	95,43	118,25

Зависимость $h_c = f(E_\gamma)$ описывается функцией

$$h_c = a \exp\left(-\frac{b}{E_\gamma}\right), \quad (7.3)$$

где a , b – постоянные, значения которых приведены в табл. 7.5.

Из табл. 7.5 видно, что коэффициенты a и b зависят от объемной степени наполнения материала.

Значения эмпирических коэффициентов

Объемная доля заполнителя	Значения коэффициентов	
	a	b
Кратность ослабления $K = 10$		
0	8,37	0,674
0,52	14,54	0,697
0,63	17,24	0,707
0,74	21,19	0,722
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^3$		
0	19,70	0,674
0,52	34,22	0,697
0,63	40,59	0,707
0,74	49,88	0,722
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^6$		
0	36,70	0,674
0,52	63,76	0,697
0,63	75,61	0,707
0,74	92,90	0,722
Кратность ослабления $K = 1 \cdot 10^9$		
0	53,69	0,674
0,52	93,28	0,697
0,63	110,61	0,707
0,74	135,95	0,722

Зависимость $a = f(v_f)$ предлагается описывать функцией вида:

$$a = \frac{1}{c - d v_f}, \quad (7.4)$$

где c, d – постоянные (табл. 7.6); зависимость $b = f(v_f)$:

$$b = \frac{a' - b' v_f}{1 - c' v_f - d' v_f^2}, \quad (7.5)$$

где a', b', c', d' – эмпирические коэффициенты (табл. 7.7).

Таблица 7.6

Значения эмпирических коэффициентов зависимости $a = f(v_f)$

Кратность ослабления	Значения коэффициентов	
	c	d
$K = 10$	0,120	0,100
$K = 1 \cdot 10^3$	0,051	0,042
$K = 1 \cdot 10^6$	0,027	0,022
$K = 1 \cdot 10^9$	0,018	0,015

Таблица 7.7

Значения эмпирических коэффициентов зависимости $b = f(v_f)$

Кратность ослабления	Значения коэффициентов			
	a'	b'	c'	d'
$K = 10 \dots 1 \cdot 10^9$	0,674	0,062	0,094	0,109

Зависимости коэффициентов c и d от кратности ослабления описываются функциями:

$$c = 0,12(\lg K)^{-0,814} \text{ и } d = 0,1(\lg K)^{-0,827}. \quad (7.6)$$

Обобщая данные табл. 7.4...7.7, окончательно получим:

$$h_c = \frac{(\lg K)^{0,814}}{(0,12 - 0,1v_f(\lg K)^{-0,013}) \exp\left(\frac{0,674 - 0,062v_f}{E_\gamma(1 - 0,094v_f - 0,109v_f^2)}\right)}. \quad (7.7)$$

Зависимость (7.7) применима для определения толщины конструкции защиты в следующих диапазонах защитных характеристик и характеристик источников излучения:

- 1) кратность ослабления – $10 \leq K \leq 10^9$;
- 2) объемная доля заполнителя – $0 \leq v_f \leq 0,74$;
- 3) энергия излучения – $0,5 \leq E_\gamma \leq 5$ МэВ.

Порядок расчета состава в целом совпадает с приведенным в разд. 6.1.

По заданным характеристикам источника излучения (энергии излучения, активности источника), требованиям по защитным характеристикам (кратности ослабления) и геометрическим размерам конструкции с применением формулы (7.7) устанавливаем объемное содержание заполнителя v_f .

Для склеивания каркаса заполнителей применяем клеевую композицию, расход которой зависит от толщины клея, его средней плотности, диаметра и плотности упаковки частиц. Определяем расход клея. Принимаем расчетную схему, представленную на рис. 6.1.

Радиус основания шарового сегмента:

$$r_c = \sqrt{D^2 - d^2}, \quad (7.8)$$

где $D = d + 2\delta$ (δ – толщина клеевого слоя); d – диаметр частицы заполнителя;

Рассчитываем объем шарового сегмента высотой δ :

$$V_c = \frac{1}{6} \pi \delta (3r_c^2 + \delta^2) \text{ или } V_c = 2\pi \delta^2 \left(d + \frac{13}{12} \delta \right). \quad (7.9)$$

При контакте двух частиц (число контактов $N_c = 1$) количество клея уменьшается на величину, равную:

$$2V_c = 4\pi \delta^2 \left(d + \frac{13}{12} \delta \right), \quad (7.10)$$

а при количестве частиц N_f :

$$4\pi \delta^2 N_f N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right). \quad (7.11)$$

Общее количество клея, которое можно нанести толщиной δ на N_f частиц:

$$V = \pi d^2 \delta N_f. \quad (7.12)$$

С учетом экономии клея при контактном расположении частиц объемный его расход будет равен:

$$V_c = \pi d^2 \delta N_f - 4\pi \delta^2 N_f N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right), \quad (7.13)$$

или с учетом $N_f = \frac{6v_f V_0}{\pi d^3}$:

$$V_c = \frac{6v_f V_0 \delta}{d^3} \left[d^2 - 4\delta N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right) \right], \quad (7.14)$$

где V_0 – объем конструкции (замеса).

Массовый расход клея:

$$P_{gl} = \frac{6v_f V_0 \delta \rho_{gl}}{d^3} \left[d^2 - 4\delta N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right) \right], \quad (7.15)$$

где ρ_{gl} – средняя плотность клея.

Рассчитываем по формулам расходы:

– пропиточной композиции:

$$P_{ld} = (1 - v_f) \rho_{ld} V_0 - \frac{6v_f V_0 \delta}{d^3} \left[d^2 - 4\delta N_c \left(d + \frac{13}{12} \delta \right) \right] \quad (7.16)$$

– заполнителя P_{cf} :

$$P_{cf} = v_f \rho_{cf} V_0, \quad (7.17)$$

где ρ_{cf} , ρ_{ld} – средняя плотность заполнителя и свинца, соответственно.

7.2. СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЯ РАСПЛАВОМ

Смачивание является сложным физико-химическим процессом, от интенсивности протекания которого зависит качество структуры каркасного металлобетона и технико-экономические показатели его производства.

Смачиваемость можно оценить следующими способами [142; 152]:

1) определением смачивающей способности металлических расплавов (смачиваемость определяется качественно на основе визуального наблюдения за процессом растекания), а также замером площади растекания, или краевого угла смачивания;

2) изучением течения жидких металлических расплавов в зазорах, образованных поверхностями соединяемых материалов. Смачиваемость в этом случае оценивается по глубине затекания расплава в зазор горизонтального шва, по высоте подъема жидкого металла в капиллярном зазоре при вертикальном расположении шва, а также по времени затекания;

3) измерением усилия, действующего на образец основного материала, частично погруженного в расплав металла.

Энергетическим условием смачивания является стремление физической системы к минимуму свободной потенциальной энергии. При этом реализуются два условия: механического и химического равновесия [152]. При реализации этих условий характеристика явления смачивания – краевой угол смачивания – является равновесным. Отклонение термодинамической системы приводит к формированию неравновесных краевых углов смачивания, которые, как правило, и определяются экспериментально.

Величина краевого угла смачивания зависит от молекулярных взаимодействий на границах раздела фаз. Смачивание наблюдается в случае, если энергия межмолекулярных взаимодействий контакти-

рующих фаз (адгезия) выше энергии межмолекулярных взаимодействий смачивающей среды (когезия). На практике не производят расчет величин межмолекулярных взаимодействий, а используют экспериментально устанавливаемые значения поверхностных натяжений контактирующих тел. Взаимосвязь между энергетическими характеристиками поверхностных натяжений, краевого угла смачивания, работ адгезии и когезии выражается известным уравнением Юнга – Дюпре:

– краевой угол смачивания

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}} ; \quad (7.18)$$

– работа адгезии

$$W_A = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} - \sigma_{2,3} ; \quad (7.19)$$

– работа когезии

$$W_K = 2\sigma_{1,2} , \quad (7.20)$$

где $\sigma_{1,3}, \sigma_{1,2}, \sigma_{2,3}$ – поверхностные натяжения на границах раздела фаз (рис. 7.2).

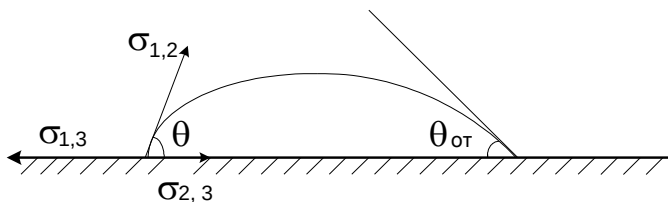


Рис. 7.2. Схематичное расположение капли на недеформируемой твердой поверхности

Если жидкость (расплавленный металл) смачивает подложку, то краевой угол смачивания меньше 90° , в случае тупого угла смачивания не происходит. Смачиванием можно управлять, путем изменения свойств поверхности смачиваемого тела и введения в смачивающую жидкость межфазово-активных компонентов.

Эффективной поверхностно-активной добавкой является кислород [153]. Его малые примеси эффективно снижают краевой угол смачивания расплавом окисной поверхности. Подобные эффекты наблюдаются, в частности, при изготовлении керметов, где связь между металлом и керамикой формируется путем получения твердых растворов, когда в жидком металле образуются оксиды, изоморфные основному оксиду керамики [154].

С процессами, протекающими на границе раздела разнородных материалов, сталкиваются также литейщики, так как взаимодействие металла с материалом формы не только снижает чистоту поверхности отливки, но и в значительной степени изменяет физико-механические свойства поверхностного слоя [142; 155]. Поэтому рекомендуется выбирать материал формы исходя из условий высокой температуры плавления и низкой химической активности.

В ходе экспериментальных и теоретических исследований [152; 153] были выявлены закономерности смачивания окислов жидкими металлами.

1) Смачиваемость окислов улучшается с повышением сродства жидкого металла к кислороду. Металлы, активные по отношению к кислороду (титан, цирконий, алюминий, кремний, марганец), хорошо смачивают окислы типа Al_2O_3 , BeO , MgO и т. д. Напротив, расплавы малоактивных металлов (ртуть, олово, свинец, медь, серебро, никель, кобальт, железо) плохо смачивают эти окислы – краевой угол смачивания составляет $120 \dots 150^\circ$.

2) Смачиваемость окислов уменьшается при увеличении энергии связи кислорода в окисле (т.е. при увеличении свободной энергии образования данного окисла). Например, окислы металлов с большой электропроводностью смачиваются жидкими металлами лучше, чем окислы с малой электропроводностью.

3) При увеличении шероховатости твердой поверхности, характеризваемой ее микрорельефом, наблюдается рост значения краевых углов смачивания расплавов металлов, малоактивных по отношению к кислороду (рис. 7.3).

При растекании жидкости перпендикулярно направлению микронеровностей макрокраевой угол зависит от крутизны наклона различных участков твердой поверхности. В результате возникают принципиальные различия по смачиванию шероховатых твердых и идеально гладких поверхностей. Прежде всего, наличие шероховатостей приводит к появлению состояний метастабильного равновесия системы. Соответственно статистические краевые углы могут существенно отличаться от равновесного краевого угла. Вместе с тем макрокраевые углы на шероховатой поверхности зависят от направления течения жидкости, поскольку положение линии смачивания в состоянии метастабильного равновесия различно при натекании и оттекании. Следовательно, шероховатость представляет одну из основных причин гистерезиса смачивания.

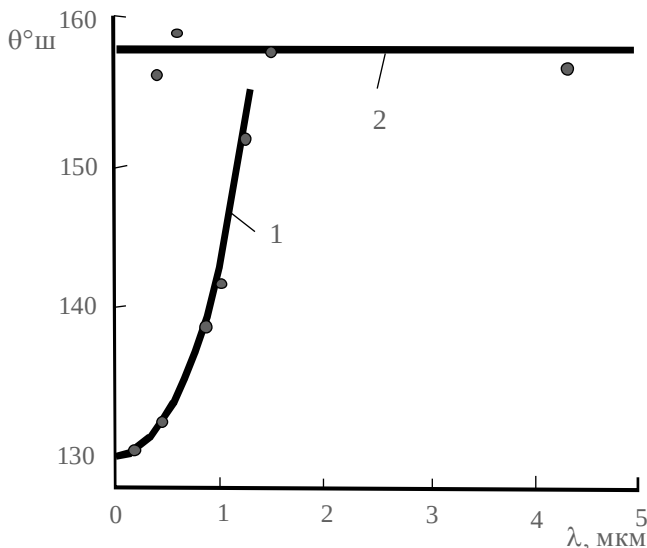


Рис. 7.3. Краевые углы капель ртути на стекле после шлифовки и полировки (1) и после шлифовки разными абразивами (2) в зависимости от средней высоты микровыступов λ

При анализе смачивания необходимо учитывать, что в большинстве случаев поверхность окислов образована преимущественно анионами кислорода, размер которых значительно превышает размер металлических катионов. Поэтому взаимодействие жидкого металла с окислом определяется взаимодействием расплава с кислородом окисла. Для двухвалентных металлов протекает реакция:



Изменение термодинамического потенциала при этой реакции равно:

$$\Delta G = \Delta G'' - \Delta G',$$

где $\Delta G''$ и $\Delta G'$ – изменение потенциалов при реакциях окисления жидкого металла и металла, образующего твердый окисел.

При проведении исследований вычисляли значения энергии Гиббса процесса смачивания расплавом свинца (при $T = 400^\circ\text{C}$) подложек, содержащих Al_2O_3 , CaO , MgO , B_2O_3 , SiO_2 , Na_2O (входят в состав вяжущих, используемых для изготовления клеевых композиций). Результаты представлены в табл. 7.8.

Результаты расчетов значений энергии Гиббса процессов взаимодействия на границе раздела «расплав свинца – окисел твердой поверхности» (при $T = 400^\circ\text{C}$)

Пропиточная композиция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Результат взаимодействия
При взаимодействии с Al_2O_3				
Pb	1021,42	13,18	+1013,21	Не взаимодействует
При взаимодействии с CaO				
Pb	417,24	4,42	+414,49	Не взаимодействует
При взаимодействии с MgO				
Pb	383,38	8,11	+378,33	Не взаимодействует
При взаимодействии с B_2O_3				
Pb	610,42	73,09	+564,88	Не взаимодействует
При взаимодействии с SiO_2				
Pb	423,58	-18,37	+435,02	Не взаимодействует
При взаимодействии с Na_2O				
Pb	212,74	34,24	+191,41	Не взаимодействует

Анализ данных, приведенных в табл. 7.8 показывает, что взаимодействие на границе «расплав свинца – окисел твердой поверхности» не происходит.

Для измерения краевых углов смачивания твердых тел металлическими расплавами использовали метод покоящейся капли, находящейся на исследуемой поверхности (рис. 7.2). Измерение краевого угла производили по профилю капли. Преимущества метода – простота измерений, небольшое количество жидкой и твердой фазы. По изображению профиля капли (рис. 7.4), полученному с помощью фотографической приставки для микроскопа, были определены углы натекания и оттеkania. Затем производился расчет значения краевого угла смачивания:

$$\frac{2h}{l} = \text{tg} \frac{\theta}{2}, \quad (7.21)$$

где h – высота сегмента хорды; l – длина хорды.

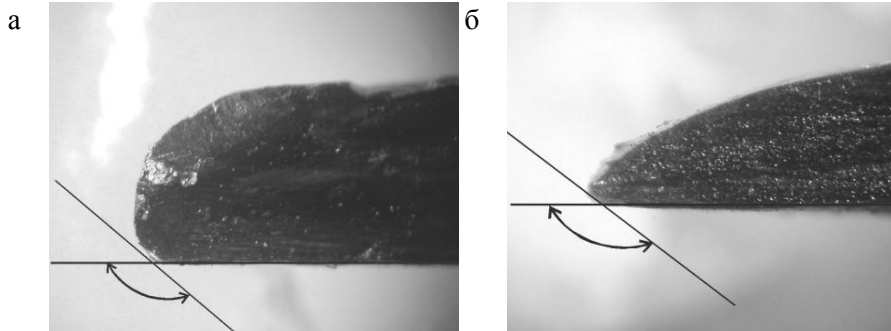


Рис. 7.4. Типичные изображения углов смачивания (100 $\times$)

Определение краевых углов смачивания свинца проводили на трех типах покрытия, нанесенного на заполнитель (ферроборовый шлак): цементной композиции, жидкостекольной композиции и модифицированной полиминеральным отходом (ПМО) жидкостекольной композиции. Значения углов смачивания приведены в табл. 7.9.

Таблица 7.9

Результаты исследований

Клеевая композиция		
Цементная композиция	Жидкое стекло	Жидкое стекло с ПМО
137 ± 3	147 ± 3	130 ± 3

Анализ экспериментальных данных (табл. 7.9) показывает, что значение краевого угла смачивания для указанных типов подложек больше 90°; следовательно, смачивание на границе раздела фаз затруднено. По способности смачиваться расплавом свинца исследуемые подложки можно расположить в нисходящем ряду: модифицированная жидкостекольная клеевая композиция – цементная клеевая композиция – жидкостекольная клеевая композиция.

7.3. СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ

Средняя плотность радиационно-защитного металлобетона ватропно-каркасной структуры зависит от средней плотности крупнопористого каркаса, вида и количества клеевой композиции и толщины свинцового защитно-декоративного слоя.

Средняя плотность крупнопористого каркаса из ферроборового шлака может быть определена по формуле

$$\rho_c = v_{gl}\rho_{gl} + (1 - v_{gl})\rho_{sl}, \quad (7.22)$$

где v_{gl} – объемная доля клея; ρ_{gl} , ρ_{sl} – средняя плотность соответственно клея и шлака.

При этом пустотность каркаса зависит от толщины клеевой композиции, которая определяется рецептурно-технологическими факторами. Следовательно, максимальную среднюю плотность радиационно-защитного металлобетона вариативно-каркасной структуры (без учета объема металла, расходуемого на создание защитно-декоративного слоя на поверхности изделий) вычисляем по формуле

$$\rho_{con} = \varepsilon \rho_{ld} + (1 - \varepsilon) \rho_{fr}, \quad (7.23)$$

где ε – пустотность; ρ_{ld} , ρ_{fr} – средняя плотность соответственно свинца и каркаса.

Таблица 7.10

Результаты расчетов средней плотности каркасных металлобетонов при различной пустотности и средней плотности каркаса

Истинная плотность каркаса, кг/м ³	Пустотность, %							
	40,0	42,0	44,0	46,0	48,0	50,0	52,0	54,0
2200	6736	6963	7190	7416	7643	7870	8097	8324
2300	6836	7063	7290	7516	7743	7970	8197	8424
2400	6936	7163	7390	7616	7843	8070	8297	8524
2500	7036	7263	7490	7716	7943	8170	8397	8624
2600	7136	7363	7590	7816	8043	8270	8497	8724

Создание свинцового защитно-декоративного слоя на поверхности изделия приводит к закономерному увеличению средней плотности металлобетона вследствие повышения расхода металла, что эквивалентно увеличению объема пустот в композите:

$$v_{\Pi} = 1 - \frac{(1 - \varepsilon)V_{fr}}{V_{art}}, \quad (7.24)$$

где ε – пустотность; V_{fr} – объем каркаса; V_{art} – объем изделия.

С учетом зависимости (7.24) формулу (7.23) преобразуем к виду

$$\rho_{con} = \rho_{ld} + (\varepsilon - 1)(\rho_{ld} - \rho'_{fr})v'_{fr}, \quad (7.25)$$

где v'_{fr} – отношение объема каркаса к объему изделия; ρ'_{fr} – истинная плотность каркаса.

Таблица 7.11

**Результаты расчетов средней плотности радиационно-защитных
металлобетонov вариатpно-каркасной структуры**

Толщина защитно- декоративно- го слоя, мм	Пустотность, %							
	40,0	42,0	44,0	46,0	48,0	50,0	52,0	54,0
$\rho_{fr} = 2200 \text{ кг/м}^3$								
1	6179	6351	6523	6695	6867	7039	7211	7383
2	6488	6650	6812	6973	7135	7297	7458	7620
3	6785	6937	7089	7241	7392	7544	7696	7848
4	7070	7212	7351	7497	7639	7781	7924	8066
5	7342	7475	7609	7742	7875	8008	8142	8275
6	7603	7727	7852	7977	8101	8226	8350	8475
10	8532	8626	8719	8813	8907	9000	9094	9187
$\rho_{fr} = 2300 \text{ кг/м}^3$								
1	6235	6405	6575	6745	6916	7086	7256	7426
2	6541	6701	6861	7021	7181	7341	7501	7661
3	6835	6985	7135	7285	7436	7586	7736	7886
4	7116	7257	7398	7539	7680	7820	7961	8102
5	7386	7518	7650	7781	7913	8045	8177	8309
6	7644	7767	7890	7913	8137	8260	8383	8506
10	8563	8655	8748	8841	8933	9026	9118	9211
$\rho_{fr} = 2400 \text{ кг/м}^3$								
1	6191	6460	6628	6796	6965	7133	7301	7469
2	6594	6752	6911	7069	7227	7385	7543	7702
3	6885	7033	7182	7330	7479	7627	7776	7921
4	7163	7302	7442	7581	7720	7859	7998	8138
5	7430	7560	7690	7821	7951	8081	8212	8342
6	7685	7806	7928	8050	8172	8294	8416	8538
10	8594	8685	8777	8868	8960	9051	9143	9234
$\rho_{fr} = 2500 \text{ кг/м}^3$								
1	6348	6514	6681	6847	7014	7180	7346	7513
2	6647	6804	6960	7117	7273	7429	7586	7742
3	6935	7081	7228	7375	7522	7669	7816	7963
4	7210	7348	7485	7623	7761	7898	8036	8174
5	7473	7602	7731	7860	7989	8118	8247	8376
6	7725	7846	7966	8087	8207	8328	8448	8569
10	8624	8715	8805	8896	8986	9077	9167	9258

Толщина защитно- декоративно- го слоя, мм	Пустотность, %							
	40,0	42,0	44,0	46,0	48,0	50,0	52,0	54,0
$\rho_{fr} = 2600 \text{ кг/м}^3$								
1	6404	6569	6733	6898	7062	7227	7392	7556
2	6700	6855	7010	7164	7319	7474	7628	7783
3	6984	7130	7275	7420	7565	7710	7856	8001
4	7257	7393	7529	7665	7801	7937	8073	8209
5	7517	7645	7772	7899	8027	8154	8282	8409
6	7766	7885	8005	8124	8243	8362	8481	8600
10	8655	8745	8834	8929	9013	9103	9192	9282

Экспериментальные значения средней плотности разработанных материалов и статистические показатели приведены в табл. 7.12 (состав № 1 – металлобетон на каркасе, склеенный цементной композицией, толщина защитно-декоративного слоя свинца 2 мм; состав № 2 – металлобетон на каркасе, склеенный модифицированной жидкостекольной клеевой композицией, толщина защитно-декоративного слоя свинца 4 мм).

Таблица 7.12

Экспериментальные значения средней плотности и статистические показатели

№ состава	Средняя плотность, кг/м^3	Среднеквадратическое отклонение, кг/м^3	Коэффициент вариации, %
1	6400	125,8	1,96
2	8250	180,3	2,19

Как видно из табл. 7.12, применение каркасной технологии значительно повышает качество продукции. Создание защитно-декоративного слоя на поверхности изделия повышает его декоративные характеристики и долговечность в условиях воздействия агрессивных факторов.

Сопоставление расчетных значений средней плотности с экспериментальными данными позволяет утверждать о полном заполнении пор и пустот пропиточной композицией и о минимальной общей пористости предлагаемых бетонов.

7.4. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Радиационно-защитные бетоны являются функциональными материалами, для которых основным свойством является средняя плотность, определяющая защитные функции материала. Поэтому к прочности таких материалов предъявляются невысокие требования: по данным РФЯЦ-ВНИИТФ им. Е.И. Забабахина, радиационно-защитный бетон должен иметь прочность при сжатии – 2...2,5 МПа.

Прочностные свойства разрабатываемого металлобетона вариатропно-каркасной структуры (табл. 7.13) зависят от свойств и количества структурных составляющих: прочности металла (свинца) и прочности крупнопористого каркаса.

Диаграммы разрушения металлобетона и его структурных составляющих – свинца и крупнопористого каркаса – приведены на рис. 7.5 и 7.6, а силовые и энергетические параметры процесса разрушения – в табл. 7.14 и 7.15.

Таблица 7.13

Прочностные свойства металлобетонов вариатропно-каркасной структуры

№ состава	Среднее значение, МПа	Среднеквадратическое отклонение, МПа	Коэффициент вариации, %
1	13,1	0,40	3,1
2	16,26	0,55	3,4

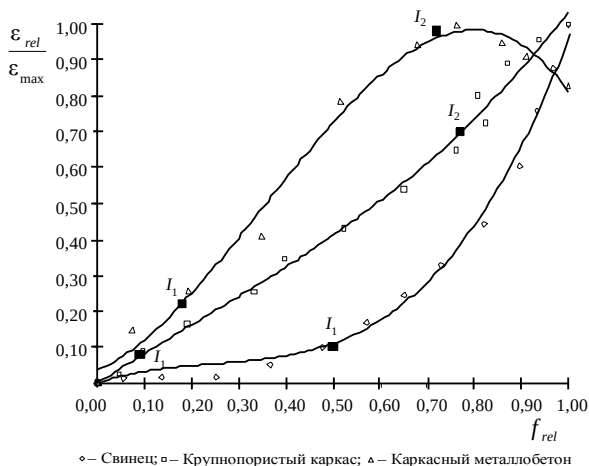


Рис. 7.5. Диаграммы «нормированная нагрузка – нормированная деформация» каркасного металлобетона на цементной клеевой композиции (состав № 1) и его структурных элементов

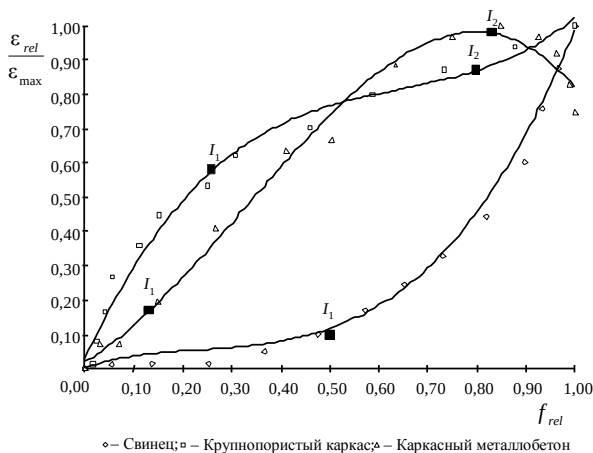


Рис. 7.6. Диаграммы «нормированная нагрузка – нормированная деформация» каркасного металлобетона на модифицированной жидкостекольной клеевой композиции (состав № 2)

Таблица 7.14

Результаты экспериментальных исследований

Материал	Значения коэффициентов уравнения $\frac{\varepsilon_{rel}}{\varepsilon_{max}} = f(f_{rel})$				I_1	I_2	E_{rel}
	c_3	c_2	c_1	c_0			
Пропиточная композиция (свинец)	1,93	–1,38	0,43	–0,01	0,50	–	0,22
Крупнопористый каркас на цементной клеевой композиции	0,49	–0,3	0,85	0	0,09	0,77	0,66
Крупнопористый каркас на жидкостекольной клеевой композиции	2,273	–4,4	3,10	0,028	0,26	0,80	0,72
Каркасный металлобетон (состав № 1)	–2,79	2,97	0,59	0,036	0,18	0,72	0,62
Каркасный металлобетон (состав № 2)	–2,43	2,38	0,86	0,020	0,13	0,83	0,63

Анализ рис. 7.5, 7.6 и табл. 7.14 показывает, что диаграммы деформирования радиационно-защитного металлобетона вариатропно-каркасной структуры представляют собой некоторую суперпозицию

диаграмм деформирования его структурных составляющих: пропиточной композиции – свинца и крупнопористого каркаса.

Границы I_1 и I_2 (I_1 – нижняя граница, соответствует зарождению и развитию микротрещин, I_2 – верхняя граница, соответствует образованию макротрещин и зарождению магистральной трещины [156]), выделенные на диаграммах «относительная деформация – относительная нагрузка» (рис. 7.5 и 7.6), разделяют диаграмму деформирования на участки «0– I_1 », « I_1 – I_2 » и « I_2 –1», площади под которыми являются энергетическими характеристиками процесса разрушения (табл. 7.15).

Таблица 7.15

Результаты обработки экспериментальных данных

Материал	Интервалы		
	«0– I_1 »	« I_1 – I_2 »	« I_2 –1»
Пропиточная композиция (свинец)	$\frac{0,016}{7,21}$	$\frac{0,206}{92,79}$	
Крупнопористый каркас на цементной клеевой композиции	$\frac{0,003}{0,67}$	$\frac{0,246}{55,16}$	$\frac{0,197}{44,17}$
Крупнопористый каркас на жидкостекляной клеевой композиции	$\frac{0,089}{12,95}$	$\frac{0,411}{59,83}$	$\frac{0,187}{27,22}$
Каркасный металлобетон (состав № 1)	$\frac{0,021}{3,36}$	$\frac{0,389}{62,24}$	$\frac{0,215}{34,40}$
Каркасный металлобетон (состав № 2)	$\frac{0,011}{1,74}$	$\frac{0,465}{74,58}$	$\frac{0,156}{24,68}$

Примечание. В числителе дается абсолютное значение энергии разрушения, в знаменателе – относительное значение в %, вычисленное по формуле $100 E_i E_{rel}^{-1}$.

В начальный период нагружения (участок «0– I_1 ») происходит деформирование материала без значительного разрушения его структуры. Разрушаются только перенапряженные связи, общее количество которых можно оценить по величине внутренних напряжений. Как видно из табл. 7.15, крупнопористый каркас на цементном клее по сравнению с каркасом на жидкостекляной композиции имеет

значительно меньший уровень напряжений, что объясняется формированием структуры цементного камня в нормальных условиях.

Жидкостекольная композиция, модифицированная ПМО и получаемая путем высокотемпературной обработки, закономерно имеет высокие внутренние напряжения. Однако для металлобетонов наблюдается обратная картина. Указанное достаточно хорошо объясняется следующим образом. При нагреве цементного камня наблюдается его деструкция, приводящая к снижению прочности каркаса вследствие ослабления межзерновых контактов, что повышает дефектность структуры бетона и увеличивает величину внутренних напряжений. Нагрев каркасов на основе модифицированной жидкостекольной композиции способствует термическому отжигу, приводящему к снижению внутреннего напряженного состояния как в каркасе, так и в металлобетоне.

На участке « I_1-I_2 » происходит интенсивное поглощение материалом внешней энергии вследствие зарождения и развития микротрещин (в том числе их ветвления на дефектах). Сопоставление этих данных показывает, что на участке « I_1-I_2 » нагрузку в основном воспринимает каркас металлобетона. Однако из рис. 7.5 следует, что металлобетон состава № 1 деформируется значительно больше по сравнению с его структурными составляющими. Это указывает на разрушение межзерновых контактов в каркасе, интенсивное деформирование свинца в каналах каркаса и в защитно-декоративном слое. В данном случае защитно-декоративный свинцовый слой «работает» как защитная оболочка (кожух). Из рис. 7.6 следует, что деформативные свойства металлобетона состава № 2 до относительной нагрузки 0,5...0,55 определяются деформацией каркаса. Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к постепенному разрушению каркаса, и диаграмма его деформирования становится идентичной диаграмме деформирования металлобетона состава № 1.

На участке « I_2-1 » (объединения микротрещин в макротрещины и зарождение магистральной трещины) интенсивно разрушается защитно-декоративный слой, сдерживающий разрушение материала. Для металлобетона состава № 1 по сравнению с составом № 2 величина относительной энергии разрушения значительно выше, что свидетельствует о более весомом влиянии защитно-декоративного слоя на прочностные и деформативные свойства металлобетонов на малопрочных каркасах.

7.5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основными факторами, влияющими на теплопроводность бетона каркасной структуры, являются теплопроводность и содержание пропиточной композиции и минерального каркаса. Для расчета коэффициента теплопроводности каркасных металлобетонов воспользуемся формулой К. Лихтенеккер [157–159]. По указанной зависимости произведем расчет коэффициента теплопроводности каркасного металлобетона для защиты от радиации. Для этого преобразуем формулу К. Лихтенеккер к виду:

$$\lg \lambda_{con} = (1 - \varepsilon) \cdot \lg \lambda_{fr} + \varepsilon \cdot \lg \lambda_{ld}, \quad (7.26)$$

где ε – пустотность каркаса; λ_{ld} , λ_{fr} – коэффициент теплопроводности соответственно свинцовой матрицы и минерального каркаса.

Исходные данные для расчета теплофизических свойств и его результаты приведены в табл. 7.16.

Таблица 7.16

Исходные данные и результаты расчета λ_{con} радиационно-защитного металлобетона вариативно-каркасной структуры

№ состава	Теплопроводность каркаса, Вт/(м·К)	Теплопроводность пропиточной композиции, Вт/(м·К)	Пустотность, %	Теплопроводность бетона, Вт/(м·К)	Теплоемкость, Дж/(кг·К)
1	1,15	36	65	10,51	368
2	1,31		48	6,31	485

Примечание. Пустотность приведена с учетом защитно-декоративного слоя.

Сопоставление значений аналогичных показателей традиционных защитных бетонов позволяет констатировать, что разработанный материал по теплофизическим свойствам сопоставимым с лучшими отечественными и зарубежными аналогами.

7.6. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

7.6.1. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Долговечность радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры во многом зависит от их способности сопротивляться деструктивному воздействию агрессивных факторов. Взаимодействие композитов с агрессивными средами является сложным и многоступенчатым процессом, который протекает в несколько последовательных этапов. При этом в композите происходят необратимые изменения, которые сопровождаются разрывом физических и химических связей, что и приводит к снижению показателей эксплуатационных свойств. Интенсивность химической деструкции материала зависит от соотношения скоростей процессов диффузии и химической реакции, которые, в свою очередь, определяются структурой материала, смачиваемостью поверхности материала агрессивной средой, концентрациями химически активных веществ и некоторыми другими рецептурно-технологическими факторами [160–162].

Технология производства радиационно-защитного металлобетона вариатропно-каркасной структуры предусматривает создание на поверхности изделий защитно-декоративного плотного слоя свинца, который предназначен для защиты каркаса из каменного заполнителя (в частности ферроборового шлака) от воздействия агрессивных сред. Поэтому целесообразно предположить, что химические взаимодействия в начальный период эксплуатации (продолжительность зависит от толщины слоя) будут протекать только между свинцом (пропиточной композицией) и жидкими агрессивными средами.

В качестве агрессивных сред были выбраны 20%-е растворы соляной, серной, азотной, плавиковой и фосфорной кислот.

Оценку возможности протекания химической реакции между свинцом и выбранными агрессивными средами проводили с применением методов химической термодинамики (табл. 7.17).

Анализ табл. 7.17 показывает, что свинец вступает во взаимодействие с H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , а в HF относительно устойчив.

Как известно [163], защитные свойства оксидного слоя характеризует коэффициент V_0/V_m , равный отношению удельных объемов MeO и Me . При $V_0/V_m = 1 \dots 2,5$ оксидный слой является плотным; при $V_0/V_m < 1$ образуются рыхлые пленки, не закрывающие доступ кислорода к металлу, а при $V_0/V_m > 2,5$ оксидная пленка растрескивается и осыпается под действием напряжений из-за большой разницы удельных объемов оксида и металла.

Таблица 7.17

**Результаты расчетов энергии Гиббса процессов взаимодействия
пропиточной композиции с агрессивной средой**

Пропиточная композиция	ΔH	ΔS	ΔG	Результат взаимодействия
При взаимодействии с H_2SO_4				
Pb	-164,08	156,6	-210,75	Взаимодействует
PbO	-174,48	-7,06	-172,67	Взаимодействует
При взаимодействии с HCl				
Pb	-25,3	89,1	-51,85	Взаимодействует
PbO	-93,28	25,96	-101,02	Взаимодействует
При взаимодействии с HF				
Pb	-4,11	-29,64	4,72	Не взаимодействует
PbO	-72,09	-92,78	-50,61	Взаимодействует
При взаимодействии с H_3PO_4				
Pb	-48,92	148,44	-93,16	Взаимодействует
PbO	-252,86	-40,98	-240,65	Взаимодействует

Примечание. Учтено, что на поверхности изделий может образоваться тонкий слой PbO.

На наш взгляд, такую методику оценки целесообразно использовать и для оценки стойкости металлобетонов в агрессивных средах. Результаты расчетов приведены в табл. 7.18.

Из табл. 7.18 видно, что радиационно-защитные металлобетоны вариативно-каркасной структуры с защитно-декоративным свинцовым слоем стойки к воздействию серной, плавиковой и соляной кислот. Их стойкость обусловлена образованием непроницаемой, плотной защитной пленки на поверхности композита в начальный период эксплуатации в агрессивной среде.

Таблица 7.18

Результаты оценки химической стойкости радиационно-защитных металлобетонов вариативно-каркасной структуры по методу абсолютных объемов

Химическое соединение	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м ³	Соотношение $\frac{V_{pr}}{V_{PbO}}$	Примечание
PbO	223,19	9530	1,0	—
PbSO ₄	303,25	6200	2,09	Стоек
PbCl ₂	278,1	5850	2,03	Стоек
Pb(NO ₃) ₂	331,2	4530	3,12	Разрушается
PbF ₂	245,19	8240	1,27	Стоек
Pb ₃ (PO ₄) ₂	811,51	7100	4,88	Разрушается

Экспериментальное исследование химической стойкости радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры проводили по методике ГОСТ 10134.0-82...10134.3-82, в соответствии с которой стойкость композитов оценивается по изменению массы образцов после экспозиции в течение определенного времени в растворах кислот 20%-й концентрации. Выбор указанной методики объясняется отсутствием у свинца капиллярной пористости, по которой осуществляется перемещение агрессивной среды в структуру материала.

Коэффициент стойкости металлобетонов вариатропно-каркасной структуры равен:

$$k_{st} = \frac{m_0 - m}{m_0}, \quad (7.27)$$

где m_0 – начальная масса композита; m – масса после экспозиции в агрессивной среде.

Результаты экспериментальных данных приведены в табл. 7.19 и на рис. 7.7...7.10.

Таблица 7.19

**Коэффициент стойкости радиационно-защитных металлобетонов
вариатропно-каркасной структуры**

Агрессивная среда	Время экспозиции, сут					
	0	30	60	90	180	360
Азотная кислота	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,83}{0,83}$	$\frac{0,68}{0,68}$	$\frac{0,23}{0,54}$	$\frac{-}{0,46}$	–
Серная кислота	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,97}{0,97}$	$\frac{0,90}{0,90}$	$\frac{0,95}{0,95}$	$\frac{0,95}{0,95}$	$\frac{0,95}{0,95}$
Соляная кислота	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,78}{0,79}$	$\frac{0,50}{0,59}$	$\frac{0,41}{0,56}$	$\frac{0,37}{0,54}$	$\frac{-}{0,52}$
Фосфорная кислота	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,96}{0,97}$	$\frac{0,90}{0,92}$	$\frac{0,87}{0,88}$	$\frac{0,86}{0,86}$	$\frac{0,86}{0,86}$
Плавиковая кислота	не изменяется					

Примечание. В числителе приведены коэффициенты стойкости для металлобетонов на цементном каркасе (состав № 1, толщина защитно-декоративного слоя 2 мм), в знаменателе – для каркасов на модифицированной жидкостекольной композиции (состав № 2, толщина защитно-декоративного слоя 4 мм).

Математическую обработку экспериментальных данных, характеризующих кинетику изменения коэффициента стойкости каркасных металлобетонов в различных средах k_{st} , проводили с применением функции:

$$k_{st} = a \cdot (b - e^{-ct}), \quad (7.28)$$

где t – время экспозиции; a , b , c – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 7.20.

Таблица 7.20

Значения эмпирических коэффициентов

Среда	a	b	c
1	2	3	4
Азотная кислота	$\frac{-1,065}{-0,620}$	$\frac{0,0}{-0,633}$	$\frac{0,0114}{0,0134}$
Серная кислота	$\frac{-0,051}{-0,055}$	$\frac{-18,71}{-17,10}$	$\frac{0,0300}{0,0230}$
Соляная кислота	$\frac{-0,699}{-0,492}$	$\frac{-0,458}{-1,055}$	$\frac{0,0193}{0,0253}$
Фосфорная кислота	$\frac{-0,153}{-0,154}$	$\frac{-5,560}{-5,572}$	$\frac{0,0186}{0,0146}$

Примечание. В числителе приведены коэффициенты стойкости для металлобетонов на цементном каркасе (состав № 1, толщина защитно-декоративного слоя 2 мм), в знаменателе – для каркасов на модифицированной жидкостекольной композиции (состав № 2, толщина защитно-декоративного слоя 4 мм).

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что химическая стойкость металлобетонов зависит только от толщины защитно-декоративного свинцового слоя. Увеличение толщины защитного слоя свинца приводит к пропорциональному повышению коэффициента стойкости. Кроме того, стойкость свинцовых металлобетонов зависит от скорости коррождения свинца в агрессивных средах. Так, например, по данным [164], в азотной кислоте она составляет 3,07 мм/год, что согласуется с результатами полученными в ходе экспериментальных исследований (рис. 7.7).

Защитно-декоративный слой образцов, помещенных в 20%-й раствор азотной кислоты, после 180 сут экспозиции на цементной клеевой композиции разрушился полностью, а образцы на основе жид-

костекольной клеевой композиции имели коэффициент стойкости менее 0,47. Через 360 сут наблюдалось полное разрушение слоя свинца у образцов металлобетона состава № 2.

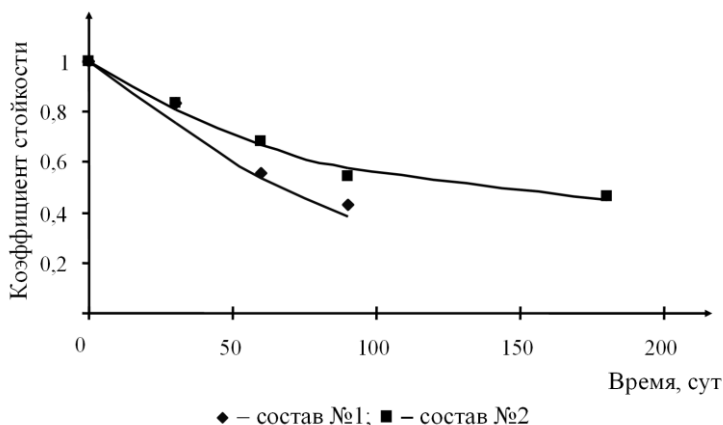


Рис. 7.7. Зависимость коэффициента стойкости радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры в 20% растворе азотной кислоты от продолжительности экспозиции

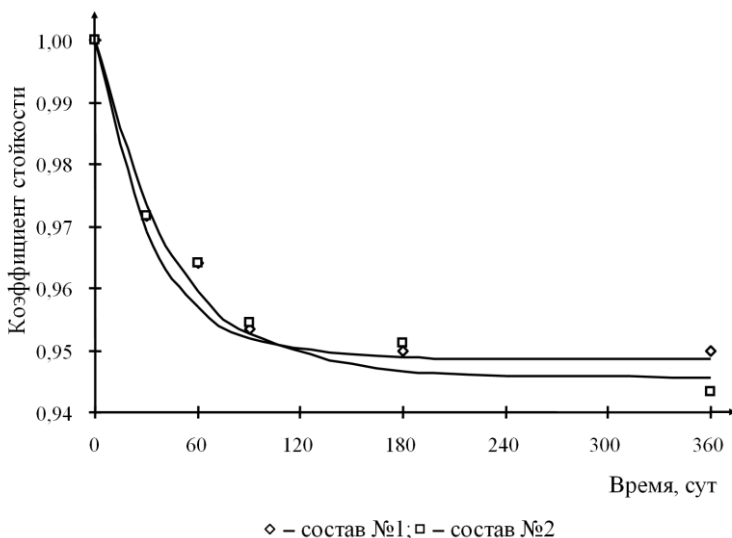


Рис. 7.8. Зависимость коэффициента стойкости радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры в 20% растворе серной кислоты от продолжительности экспозиции

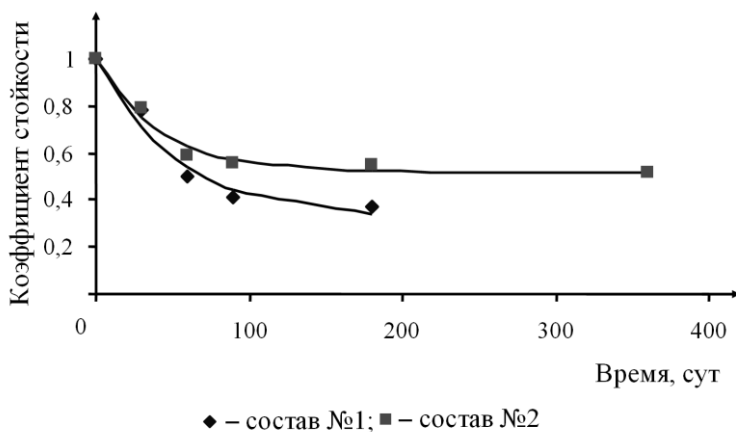


Рис. 7.9. Зависимость коэффициента стойкости радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры в 20% растворе соляной кислоты от продолжительности экспозиции

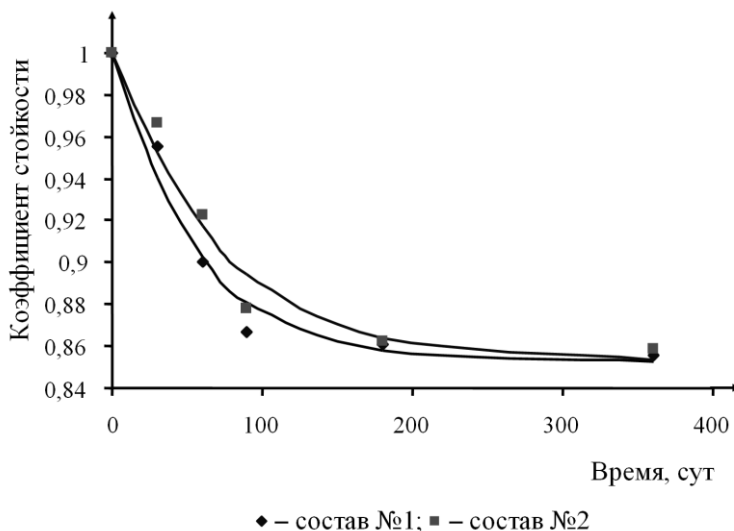


Рис. 7.10. Зависимость коэффициента стойкости радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры в 20% растворе фосфорной кислоты от продолжительности экспозиции

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что радиационно-защитные металлобетоны вариатропно-каркасной структуры на основе свинца, имеющие защитно-декоративный слой,

стойки в следующих кислотах: плавиковой $k_{st} = 1$ (после 360 сут экспозиции в агрессивной среде), серной $k_{st} = \frac{0,95}{0,95}$, фосфорной $k_{st} = \frac{0,86}{0,86}$; менее стойки в соляной кислоте $k_{st} = \frac{0,37}{0,54}$ (180 сут экспозиции). Для повышения стойкости можно предварительно обработать поверхность изделий раствором плавиковой кислоты [165]. Свинцовые металлобетоны для защиты от радиации не стойки в азотной кислоте.

7.6.2. СОПРОТИВЛЕНИЕ УДАРУ

В процессе эксплуатации защитное покрытие может испытывать не только воздействие агрессивной среды, но и различные механические воздействия, в том числе и ударные нагрузки, которые могут привести к нарушению целостности покрытия. Поэтому было исследовано сопротивление предлагаемых бетонов ударным нагрузкам (табл. 7.21).

Анализ табл. 7.21 показывает, что прочность при ударе радиационно-защитных металлобетонов вариативно-каркасной структуры зависит от прочности каркаса и толщины защитно-декоративного слоя.

Таблица 7.21

Результаты экспериментальных исследований

№ состава	Ударная прочность, Дж/см ³	Среднеквадратическое отклонение, Дж/см ³	Коэффициент вариации, %
1	6,26	0,42	6,7
2	16,66	0,70	4,2

Так, сопротивление ударным нагрузкам металлобетона, каркас которого изготовлен на основе модифицированной жидкостекольной клеевой композиции с защитно-декоративным слоем свинца толщиной 4 мм, составляет 16,66 Дж/см³, что более чем в два раза превышает сопротивление ударным нагрузкам металлобетона, кар-

кас которого изготовлен на цементной клеевой композиции с толщиной защитно-декоративного слоя 2 мм.

7.6.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Термическая прочность радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры определяется температурой плавления металла и химическим составом клея каркаса.

В качестве клеевых композиций использовали цементные и модифицированные жидкостекольные клеевые композиции. Как известно, термообработка цементного камня сопровождается одновременной дегидратацией новообразований и уменьшением их массы, особенно при температурах выше 250...300 °С [166]. Многочисленные исследования показали, что при нагревании выше 300 °С прочность цементного камня уменьшается на 10...15 % (в зависимости от продолжительности теплового воздействия). Поэтому бетоны на обычных цементах не рекомендуется применять при температурах выше 250...300 °С. При использовании модифицированной жидкостекольной клеевой композиции учитываются теплофизические свойства применяемого модификатора ПМО, имеющего температуру размягчения выше 350 °С [167; 168].

Таким образом, испытания на термическую прочность радиационно-защитных металлобетонов вариатропно-каркасной структуры на основе свинца целесообразно проводить при температурах 250 и 300 °С. Выбор первой температуры обусловлен снижением прочности цементного камня при температуре 250 °С, а второй – температурой размягчения и плавления свинца. Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 7.22.

Таблица 7.22

Экспериментальные значения термической прочности вариатропно-каркасных металлобетонов для защиты от радиации

Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа		
	Продолжительность выдержки, ч		
	1	2	3
Состав № 1			
250	13,0 ± 0,5	12,5 ± 0,5	13,1 ± 0,5
300	13,3 ± 0,5	13,1 ± 0,5	12,8 ± 0,5
Состав № 2			
250	16,2 ± 0,5	15,0 ± 0,5	16,3 ± 0,5
300	15,9 ± 0,5	16,5 ± 0,5	16,0 ± 0,5

Анализ табл. 7.22 показывает, что разница в показателях прочности при нагреве и без него не превышает 5 %, что соответствует коэффициенту вариации прочности каркасных металлобетонов. Кроме того, из представленных данных видно, что крупнопористый каркас из ферроборового шлака обеспечивает высокие значения прочности свинцовых металлобетонов, что позволяет применять их в условиях повышенных температур (до 300 °С).

7.6.4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Как известно, радиационно-защитные свойства материала оцениваются по его способности ослаблять, поглощать или рассеивать ионизирующее излучение. Наибольшую проникающую способность имеют гамма-лучи и нейтроны, поэтому защитные строительные материалы должны обеспечивать в первую очередь ослабление гамма-излучения, замедление и поглощение нейтронов [38]. Эффективность защиты от гамма-лучей возрастает пропорционально увеличению атомного номера поглотителя и его плотности. Защита от нейтронного потока требует определенного сочетания различных химических элементов, обеспечивающих замедление и захват нейтронов. Для эффективной защиты от радиоактивных излучений в материале должны сочетаться легкие, средние и тяжелые элементы.

Для изготовления радиационно-защитных металлобетонов вариативно-каркасной структуры в качестве заполнителя был использован ферроборовый шлак (данный отход содержит элементы разной атомной массы и отличается достаточно высокой средней плотностью), а в качестве пропиточного металла – свинец, который, как известно, является неупругим рассеивателем нейтронов и одновременно эффективным поглотителем гамма-излучения.

Химический состав основных исходных материалов, используемых для изготовления каркасных металлобетонов, приведен в табл. 7.23, где состав № 2 изготовлен на основе модифицированной жидкостекольной клеевой композиции, а состав № 1 – с применением цементной клеевой композиции.

Таблица 7.23

Химический состав радиационно-защитных металлобетонов вариативно-каркасной структуры

Содержание химических элементов, массовая доля, %										
Ca	Fe	Al	Si	Na	H	O	B	As	Mg	Pb
Состав № 1										

2,70	0,31	4,88	0,47	–	0,07	7,69	0,19	–	0,98	82,72	–	–
Состав № 2												
0,86	0,14	3,26	0,17	0,03	0,01	4,28	0,13	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67	90,46	0,01	$1,2 \cdot 10^{-5}$

В табл. 7.24 представлены данные по защитным свойствам предлагаемых составов и широко используемых в технологии получения радиационно-защитных бетонов горных пород и материалов. Расчеты проводили по химическому составу материалов, приведенному в [40].

Анализ расчетных данных, представленных в табл. 7.24, позволяет сделать вывод о том, что составы радиационно-защитных металлобетонов вариативно-каркасной структуры № 1 и № 2 благодаря высокому содержанию свинца являются эффективными защитными материалами от гамма-излучения.

Таблица 7.24

**Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения
некоторых материалов**

Материал	Средняя плотность, кг/м ³	Коэффициент линейного ослабления (см ⁻¹) при энергии гамма-излучения, МэВ			
		0,662	3,0	5,0	10,0
Металлобетон (состав № 1)	6300	0,702	0,270	0,265	0,292
Металлобетон (состав № 2)	8250	0,890	0,336	0,336	0,376
Барит	4500	0,338	0,160	0,131	0,103
Лимонит	3120	0,233	0,113	0,093	0,081
Гематит	3980	0,295	0,143	0,120	0,106
Скрап металлургический	4700	0,348	0,169	0,143	0,126
Сталь	7800	0,565	0,281	0,246	0,232
Магнетит*	5180	0,382	0,186	0,157	0,142

Было рассчитано макроскопическое сечение выведения нейтронов спектра деления каркасного металлобетона. Расчет сечения выведения проводили по методике [55; 169] с учетом химического состава материала [32]:

$$\Sigma_n = \sum_{i=1}^N \sigma_n^i \rho_i, \quad (7.30)$$

где σ_n^i – микроскопическое сечение выведения i -го химического элемента; ρ_i – ядерная плотность i -го химического элемента.

Значения σ_n приведены в специализированных справочниках [55; 169; 170].

Расчет ядерной плотности (число атомов в 1 см^3) произведен по формуле

$$\rho_i = \frac{N_A K_i}{A_i}, \quad (7.31)$$

где N_A – постоянная Авогадро, равная $6,023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; K_i и A_i – содержание (г/см 3) и атомная масса входящего в состав материала i -го элемента, соответственно.

Как показали расчеты, для состава № 1 макроскопическое сечение выведения нейтронов спектра деления составляет $1,93 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, для состава № 2 – $1,98 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Основные специальные свойства металлобетонных вариатропно-каркасной структуры на основе свинца приведены в табл. 7.25.

Таблица 7.25

Специальные свойства материалов вариатропно-каркасной структуры с металлической матрицей

№ состава	Средняя плотность, кг/м 3	Линейный коэффициент ослабления, см $^{-1}$	Коэффициент выведения быстрых нейтронов, см $^{-1}$	Толщина слоя половинного ослабления, см
1	6300	0,458	$1,93 \cdot 10^{-2}$	1,51
2	8250	0,570	$1,98 \cdot 10^{-2}$	1,21

Приведенные данные позволяют сделать вывод о высокой эффективности разработанных радиационно-защитных материалов вариатропно-каркасной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор компонентов для строительных материалов специального назначения осуществляется по результатам анализа взаимодействия агрессивной среды с веществом материала; оценка может проводиться по величине коэффициента ослабления потока ионизирующего излучения или по знаку и величине термодинамического показателя химического процесса, например, энергии Гиббса. При этом эти показатели (коэффициент ослабления и энергия Гиббса) являются начальным этапом выбора компонентов, так как долговечность композита зависит также от структурных показателей. Поэтому необходимо проводить изучение кинетических параметров процесса (скорости подвода агрессивной среды и миграции продуктов реакции или скорости изменения внутренних напряжений и др.).

В каркасной технологии изделие изготавливается путем пропитки каркаса многофазной композицией или металлом. Качество изделия зависит от степени заполнения пустот каркаса пропиточной композицией.

При этом возникают следующие задачи:

- оптимальный выбор, исходя из требований к эксплуатационным характеристикам композита, компонентов пропиточной композиции и материала каркаса;
- определение рецептуры и расхода клеевой композиции, позволяющей формировать каркасы, обладающие высокими показателями физико-механических свойств (механической прочностью и др.) и наряду с этим – пропиточной способностью.

Успешное решение указанных задач возможно на основе теоретических и экспериментальных исследований с привлечением методов математического моделирования.

Полученные в работе результаты могут быть использованы для разработки новых эффективных и долговечных строительных композиционных материалов (в т. ч. – специального назначения), а также методов проектирования составов и прогнозирования свойств строительных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Селяев В.П., Соломатов В.И., Ерофеев В.Т.* Композиционные строительные материалы каркасной структуры [Текст]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1993. – 167 с.
2. Каркасные строительные композиты [Текст] / В.Т. Ерофеев, Н.И. Мищенко, В.П. Селяев и др. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1995. – 372 с.
3. *Ерофеев В.Т.* Каркасные строительные композиты : автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. – Москва, 1993. – 52 с.
4. *Потапов Ю.Б., Селяев В.П., Любаев Б.М.* Композиционные строительные конструкции [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1984. – 100 с.
5. *Задворнев Г.А.* Создание конструктивных элементов сооружений в горных породах низкотемпературной плазмой и их расчет : автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. – Новосибирск, 1972. – 39 с.
6. *Соломатов В.И., Потапов Ю.Б.* Метон – новый конструкционный материал [Текст] // Строительные материалы. – 1978. – № 3. – С. 18–19.
7. *Потапов Ю.Б., Соломатов В.И., Лаптев Г.А.* Метоны – высокоэффективные композиты [Текст] // Известия вузов. Строительство. – 1996. – № 9. – С. 76–86.
8. Эффективные композиционные строительные материалы и конструкции [Текст] / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, К.Ч. Чошшиев и др. – Ашхабад : Ылым, 1991. – 268 с.
9. *Задворнев Г.А.* Плазменные технологии для строительства [Текст]. – Новосибирск : СО АН СССР, 1986. – 26 с.
10. *Задворнев Г.А.* Плазменные технологии в строительном производстве [Текст] // Сварочное производство. – 1993. – № 4. – С. 15–17
11. *Затуловский С.С., Кузик В.Я., Иванова Р.К.* Литые композиционные материалы [Текст]. – Киев. : Техника, 1990. – 240 с.
12. Патент № 561713. Способ изготовления металлобетонных изделий / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 22 от 15.06.77.
13. Патент № 590295. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 4 от 30.01.78.
14. Патент № 649680. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, А.И. Бульенов и др. // Бюл. № 8 от 28.02.79.
15. Патент № 546591. Металлобетонная смесь / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 6 от 15.02.77.
16. Патент № 742411. Металлобетонная смесь / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 23 от 25.06.80.
17. Патент № 658108. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 15 от 25.04.79.
18. Патент № 558887. Металлобетонная смесь / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 19 от 25.05.77.
19. Патент № 666151. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 21 от 05.06.79.
20. Патент № 614069. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 25 от 05.07.78.
21. Патент № 591430. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 5 от 05.02.78.

22. Патент № 561712. Металлобетонная смесь / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 22 от 15.06.77.
23. Патент № 773017. Металлобетонная смесь / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 39 от 23.10.80.
24. Патент № 600116. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 12 от 30.03.78.
25. Патент № 651685. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 13 от 30.04.78.
26. Патент № 637375. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 46 от 15.12.78.
27. Патент № 657002. Металлобетонная смесь / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев и др. // Бюл. № 14 от 15.04.79.
28. *Рубцова Е.Г.* Исследование особенностей формирования соединений между металлической матрицей и неметаллическим наполнителем при создании металлобетонных композиций : дисс. ... к.т.н. – Воронеж, 1998. – 195 с.
29. *Болдырев А.М., Орлов А.С., Рубцова Е.Г.* Технологическая прочность металлической матрицы при изготовлении металлобетонов [Текст] // Вестник РАСН. – Москва, 2000. – С. 122–125.
30. Строительство атомных электростанций [Текст] / В.Б. Дубровский, П.А. Лавданский, Ф.С. Нешумов и др. – Москва : Энергия, 1979. – 232 с.
31. *Баландин Г.Ф.* Основы теории формирования отливки [Текст]. – Москва : Машиностроение, 1979. – 335 с.
32. Защита от радиоактивных излучений [Текст] / Под ред. А.В. Николаева. – Москва : Металлургиздат, 1961. – 420 с.
33. Защита от ионизирующих излучений [Текст] / Под ред. Н.Г. Гусева. – Москва : Энергоатомиздат, 1969. – 367 с.
34. *Прошин А.П., Демьянова В.С., Калашиников Д.В.* Особо тяжелый высокопрочный бетон для защиты от радиации из вторичных ресурсов [Текст]. – Пенза : ПГУАС, 2004. – 140 с.
35. *Суменков К.Ф., Горелов Ю.П., Лебедев В.П.* Рентгенозащитные материалы на основе полимерного связующего [Текст] // Пластические массы. – 1999. – № 6. – С. 33.
36. *Королев Е.В., Гришина А.Н.* Основные принципы создания радиационно-защитных материалов. Определение эффективного химического состава [Текст] // Известия КазГАСУ. – 2009. – № 1(11). – С. 261–264.
37. *Комаровский А.Н.* Строительные материалы для защиты от излучений ядерных реакторов и ускорителей [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1958. – 116 с.
38. *Головкин Н.В., Искрин В.С.* Специальные бетоны [Текст]. – Ленинград : ЛВИКА, 1964. – 133 с.
39. *Гориков Г.В.* Проникающие излучения радиоактивных источников [Текст]. – Ленинград : Наука, 1967. – 395 с.
40. *Бродер Д.М., Зайцев Л.Н., Колмочков М.М.* Бетон в защите ядерных установок [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1966. – 240 с.
41. *Нигматуллин И.Н., Нигматуллин Б.И.* Ядерные энергетические установки [Текст]. – Москва : Энергоатомиздат, 1986. – 168 с.
42. *Бродер Д.Л., Попков К.К., Рубанов М.С.* Малогабаритная защита реакторов [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1967. – 364 с.

43. *Веселкин А.П., Егоров Ю.А.* Инженерный расчет атомных станций [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1976. – 326 с.
44. *Комаровский В.В.* Строительство ядерных установок [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1969. – 196 с.
45. Биологическая защита ядерных реакторов : пер. с англ. [Текст] / Под ред. Ю.А. Егорова. – Москва : Атомиздат, 1965. – 180 с.
46. *Корневский В.В., Пергаменщик Б.К.* О требовании к бетону и к конструкции защиты реактора из железобетона [Текст] // Вопросы физики защиты реакторов. – Москва : Атомиздат, 1974. – С. 12.
47. Бетоны корпусов ядерных реакторов [Текст]. – Ленинград : ВНИИГ им. В.К. Веденеева, 1973. – 118 с.
48. *Егер Т.* Бетоны в технике защиты от излучений [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1960. – 84 с.
49. *Дубровский В.Б., Аблевич З.* Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1983. – 240 с.
50. *Виноградов Б.Н.* Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1986. – 249 с.
51. *Воскресенский Е.В., Егоров Ю.А.* К вопросу о применении барийсерпентинитового цемента в защите реакторов атомных электростанций [Текст]. // Вопросы физики защиты реакторов. – Москва : Атомиздат, 1974. – С. 18–20.
52. *Веселкин А.П., Воскресенский Е.В., Егоров В.А.* Исследование защитных свойств бетонов разных составов [Текст]. // Вопросы физики защиты реакторов. – Москва : Атомиздат, 1974. – С. 29–35.
53. *Дубровский В.Б., Жолдак Г.И.* Бетоны на железорудных заполнителях в условиях высоких радиационно-температурных нагрузок [Текст]. – Москва : Атомиздат, 1972. – 124 с.
54. *Ма Б.М.* Материалы ядерных энергетических установок [Текст]. – Москва : Энергоатомиздат, 1987. – 405 с.
55. *Машкович В.П., Кудрявцева А.В.* Защита от ионизирующих излучений [Текст]. – Москва : Энергоатомиздат, 1995. – 128 с.
56. Строительные растворы для защиты от радиации [Текст] / А.П. Прошин, Е.В. Королев, Н.А. Очкина и др. – Пенза : ПГАСА, 2002. – 202 с.
57. *Дубровский В.Б., Кулаковский М.Я.* Защитные свойства борсодержащих бетонов [Текст]. – Москва : Атомная энергия, 1967.
58. *Galleaher R., Kitzes A.* Summary Report on Portland Cement Concretes for Shielding [Текст] // Oak Ridge National Lab, 1953. – № 2. – PP. 6–11.
59. Патент № 2197024. Композиция для защиты от ионизирующих излучений / А.П. Прошин, А.А. Володин, Е.В. Королев // Бюл. № 5 от 20.01.2003.
60. *Дубровский В.Б.* Радиационная стойкость строительных материалов [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1977. – 278 с.
61. Патент № 1167459. Нейтронная защита. / Пат. ФРГ, кл. 21,21/32, № 1167459, 20, Yoodyear Fire and Rubber Co.
62. Патент № 1448730 31.1 Защитный материал для атомных реакторов и способ его изготовления [Текст]. / Пат. Франции, кл. Y21f, № 1448730 31.1, S. A. Alsetex.
63. *Милинчук В.К., Клиниппонт Э.Р., Туликов В.И.* Основы радиационной стойкости органических материалов [Текст]. – Москва : Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.

64. *Князев В.К.* Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций [Текст] // Советское радио. – 1978. – № 3. – С. 151–172.
65. *Чарльзби А.* Ядерные излучения и полимеры [Текст]. – Москва : ИЛ, 1962. – 522 с.
66. *Михайлов К.В., Патуроев В.В., Крайс Р.* Полимербетоны и конструкции на их основе [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1989. – 301 с.
67. *Соломатов В.И.* Элементы общей теории композиционных строительных материалов [Текст]. // Материалы юбилейной конференции. – Москва : МИИТ, 2001. – С. 41–56.
68. *Соломатов В.И.* Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов [Текст]. // Материалы юбилейной конференции. – Москва : МИИТ, 2001. – С. 56–66.
69. Синергетика композиционных материалов [Текст] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин и др. – Липецк : НПО ОРИУС, 1994. – 152 с.
70. Динамические модели при исследовании кластерообразования в композиционных материалах. Предельные системы. [Текст] / А.П. Прошин, А.М. Данилов, Е.В. Королев и др. // Известия вузов. Строительство. – 2003. – № 3. – С. 32–38.
71. Моделирование эволюции лиофобных дисперсных систем [Текст]. / Е.В. Королев, А.П. Прошин, А.М. Данилов и др. // Известия вузов. Строительство. – 2004. – № 1. – С. 40–47.
72. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем [Текст]. / А.П. Прошин, А.М. Данилов, Е.В. Королев и др. // Материалы международной конференции «Идентификация систем и задачи управления SICPRO`04». – Москва, 2005, ИПУ РАН им. В.А. Трапезникова. – 1 CD-ROM.
73. *Соломатов В.И.* Проблемы интенсивной раздельной технологии [Текст] // Материалы юбилейной конференции. – Москва : МИИТ, 2001. – С. 66–72.
74. *Еремин Н.Ф.* Процессы и аппараты в технологии строительных материалов [Текст]. – Москва : Высшая школа, 1986. – 280 с.
75. *Антонов А.В.* Системный анализ [Текст]. – Москва : Высшая школа, 2004. – 454 с.
76. Идентификация систем и задачи управления: на пути к современным системным методологиям [Текст] / И.В. Прангишвили, В.А. Лотоцкий, К.С. Гинсберг и др. // Проблемы управления. – 2004. – № 4. – С. 2–15.
77. *Бутковский А.Г.* К философии и методологии проблем управления [Электронный ресурс] // Пленарные доклады II Международной конференции «Идентификация систем и задачи управления SICPRO`03». – Москва, 29-31.01.2003, ИПУ РАН им. В.А.Трапезникова. – 1 CD-ROM.
78. *Данилов А.М., Королев Е.В., Гарькина И.А.* Строительные материалы как системы [Текст]. // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 55–57.
79. Методологические принципы создания радиационно-защитных каркасных бетонов [Текст] / Ю.А. Соколова, О.В. Королева, А.П. Самошин и др. – Москва : ГАСИС, 2006. – 54 с.
80. Системный подход к разработке и управлению качеством строительных материалов [Текст] / Ю.М. Баженов, А.М. Данилов, И.А. Гарькина и др. – Москва : Палеотип, 2006. – 186 с.

81. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение [Текст]. – Москва : Высшая школа, 2002. – 701 с.
82. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов и др. – Москва : Палеотип, 2006. – 272 с.
83. Разработка и управление качеством строительных материалов с регулируемой структурой и свойствами для защиты от радиации [Электронный ресурс] / А.П. Прошин, А.М. Данилов, Е.В. Королев и др. // II Международная конференция «Идентификация систем и задачи управления SICPRO`03». – Москва, 2003, ИПУ РАН им. В.А. Трапезникова. – 1 CD-ROM.
84. Прангишвили И.В. Повышение эффективности управления сложными организационными и социально-экономическими системами [Текст] // Проблемы управления. – 2005. – № 5. – С. 28–32.
85. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности [Текст]. – Москва : СИНТЕГ, 2000. – 528 с.
86. Преодоление неопределенности целей в задачах многокритериальной оптимизации на примере разработки сверхтяжелых бетонов для защиты от радиации [Текст]. / А.М. Данилов, И.А. Гарькина, Е.В. Королев и др. // Строительные материалы. – 2006. – № 8. – С. 23–26.
87. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. [Текст]. – Москва : Физматлит, 2001. – 320 с.
88. Строительные материалы на основе серы [Текст]. / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев и др. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 372 с.
89. Zhang J. Optimal packing of polydisperse hard-sphere fluids / J. Zhang, R. Blaak, E. Trizac et al. // Journal of chemical physics, 1999. – Vol. 10., issue 11. – PP. 5318–5324.
90. Frenkel D. Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications [Текст]. – San Diego : Academic Press, 2002. – 442 p.
91. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах [Текст] // Современные проблемы науки и образования, 2007. – № 6. – С. 109–114.
92. Модель парного взаимодействия структурных элементов композиционного материала [Текст]. / Е.В. Королев, А.П. Прошин, А.М. Данилов и др. // Актуальные вопросы строительства. Вторые Соломатовские чтения. Материалы Всероссийской НТК. – Саранск : изд-во МГУ им. Огарева, 2003. – С. 97–100.
93. Флокулообразование в композиционных материалах [Текст]. / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев и др. // Региональная архитектура и строительство, 2008. – № 1(4). – С. 124–131.
94. Поттер Д. Вычислительные методы в физике [Текст]. – Москва : Мир, 1975. – 394 с.
95. Мелькер А.И., Воробьева Т.В. Самоорганизация и образование геликоидальных структур полимеров [Текст] // ФТТ, 1997. – Т. 39. – № 10. – С. 1883–1888
96. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – Москва : Госхимиздат, 1961. – 829 с.
97. Власова Е.А., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Приближенные методы математической физики [Текст]. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 700 с.

98. Navier–Stokes equations [Электронный ресурс]. // URL [/http://en.wikipedia.org/wiki/Navier–Stokes_equations](http://en.wikipedia.org/wiki/Navier–Stokes_equations).
99. Темам Р. Уравнения Навье-Стокса. Теория и численный анализ [Текст]. – Москва : Мир, 1981. – 408 с.
100. McCracken D., Dorn W. Numerical methods and FORTRAN programming, with applications in engineering and science [Текст]. – NY. : John Wiley and Sons, 1964. – 457 p.
101. Lucy L.B. A numerical approach to the testing of fusion process [Текст]. // The Astronomical Journal. – 1977. № 12(82). – PP. 1013–1024.
102. Gingold R.A., Monaghan J.J. Smoothed particle hydrodynamics: theory and application to non-spherical stars [Текст]. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 1977. – № 181. – PP. 375–389.
103. Monaghan J.J. Smoothed particle hydrodynamics [Текст]. / Ann. Rev. Astron and Astrophysics, 1992. – № 30. – PP. 543–574.
104. Belytschko T., Krongauz Y., Dolbow J. On the completeness of meshfree particle methods [Текст]. // Int. J. Numer. Methods Engrg, 1998. – № 43. – PP. 785–819.
105. Monaghan J.J. Simulating free surface flows with SPH [Текст]. / J. Comput. Phys. – 1994. – № 110. – PP. 399–406. 106. Понов А.Ю. Метод SPH для вычисления поля давления в задачах со свободными границами [Электронный ресурс]. // URL: http://www.ict.nsc.ru/ws/show_abstract.dhtml?ru+168+12851.
107. Алиев А.В. Применение метода сглаженных частиц для решения задач физической газовой динамики // Вычислительные методы и программирование: новые вычислительные технологии. – 2008. – № 1(9). – С. 40–47.
108. User guide for the SPHysics code [Электронный ресурс] / URL: http://wiki.manchester.ac.uk/sphysics/images/SPHysics_v2.2.000_GUIDE.pdf.
109. Wendland H. Piecewise polynomial, positive definite and compactly supported radial functions of minimal degree [Текст] // Advances in computational Mathematics, 1995. – №4(1). – PP. 389–396.
110. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса [Текст]. / А.Д. Полянин, А.В. Вязьмин, А.И. Журов и др. – Москва : Факториал, 1998. – 368 с.
111. Tickoo S., Sigh V. ANSYS 11.0 for Designers [Текст]. – NY. : CAD/CIM Technologies, 2009. – 544 p.
112. Stolarsky T., Nakasone Y., Yoshimoto S. Engineering Analysis With ANSYS Software [Текст]. – Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2006. – 453 p.
113. Канлун А.Б., Морозов Е.М., Олферьева М.А. ANSYS в руках инженера [Текст]. – Москва : «Едиториал УРСС», 2003. – 272 с.
114. ANSYS AUTODYN [Электронный ресурс] / URL: <http://www.ansys.com/products/explicit-dynamics/autodyn>.
115. SPHERIC Home Page [Электронный ресурс] / URL: <http://wiki.manchester.ac.uk/spheric>.
116. ISPH – fluid simulation [Электронный ресурс] / URL: <http://isph.sourceforge.net>.
117. SPHysics Home Page [Электронный ресурс] / URL: <http://wiki.manchester.ac.uk/sphysics>.
118. Harada T. Real-Time Particle-Based simulation on GPUs [Электронный ресурс] / URL: <http://www.inf.ufrgs.br/cgi2007/cd CGI/papers/harada.pdf>.

119. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids [Текст]. – Oxford: Calendon Press, 2002. – 383 p.
120. Том А., Эйплт К. Числовые расчеты полей в технике и физике [Текст]. – Москва : Энергия, 1964. – 208 с.
121. Данилов А.М., Королев Е.В., Смирнов В.А. Моделирование систем частиц: постановка начальных условий [Текст]. // Proceedings of the 6th International Conference “System Identification and Control Problems”, Moscow, feb. 2007. – Moscow : Institute of Control Sciences, 2007. – PP. 1463–1473.
122. Tannehill J.C., Anderson D.A., Pletcher R.H. Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer [Текст]. – Washington : Taylor and Fransis, 1984. – 783 p.
123. Прохоров А.М. Физический энциклопедический словарь. – Москва : Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.
124. Press W. Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing. – Cambridge-NY-Port Chester-Melbourne-Sidney: Cambridge University Press, 1992. – 994 p.
125. Нигматулин Р.С., Соловьев А.А. Физическая гидродинамика [Текст]. – Москва : ГЭОТАР, 2005. – 512 с.
126. Радиационный разогрев особо тяжелых материалов на основе расплавов [Текст]. / С.И. Егоров, Е.В. Королев, А.П. Прошин и др. // Известия Тульского государственного университета. Серия: Технология, механика и долговечность строительных материалов, конструкций и сооружений. – Вып. 3. – 2002. – С. 147–153.
127. Циборовский Я. Процессы химической технологии [Текст]. – Ленинград : ГНТИ химической литературы, 1958. – 932 с.
128. Менковский М.А., Яровский В.Т. Технология серы [Текст]. – Москва : Химия, 1985. – 286 с.
129. Ицкович С.М. Крупнопористый бетон (технология и свойства) [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1977. – 117 с.
130. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы [Текст]. – Москва : Химия, 1980. – 320 с.
131. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур [Текст]. – Москва : Наука, 1966. – 347 с.
132. Предельные состояния структуры серных композитов [Текст]. / И.Ю. Евстифеева, Е.В. Королев, Н.И. Макридин и др. // Строительные материалы. – 2007. – № 7. – С. 61–63.
133. Волгушев А.Н. Шестеркина Н.Ф. Производство и применение серных бетонов [Текст]. – Москва : ЦНИИТЭИМС, 1991. – 51 с.
134. Береговой В.А. Теплофизические свойства композиционных материалов для защиты от радиации : дисс. ... к.т.н. – Пенза, 1997. – 151 с.
135. Физические величины [Текст]. / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – Москва : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
136. Королев Е.В., Прошин А.П., Соломатов В.И. Серные композиционные материалы для защиты от радиации [Текст]. – Пенза : ПГАСА, 2001. – 210 с.
137. Прошин А.П., Королев Е.В., Болтышев С.А. Сверхтяжелые серные бетоны для защиты от радиации [Текст]. – Пенза : ПГУАС, 2005. – 224 с.
138. Гориков В.С., Тимошев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст]. – Москва : Высшая школа, 1981. – 334 с.

139. *Горшков В.С.* Вяжущие. Керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1995. – 584 с.
140. *Гегузин Я.Е.* Живой кристалл [Текст]. – Москва : Наука, 1987. – 192 с.
141. *Беляев Н.М., Рядно А.А.* Методы теории теплопроводности [Текст]. – Ч.1. – Москва : Высшая школа, 1982. – 327 с.
142. *Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д.* Смачивание [Текст]. – Москва : Знание, 1972. – 60 с.
143. *Орловский Ю.И., Ивашикевич В.П.* Трещиностойкость серных мастик и бетонов [Текст]. // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1989. – № 2. – С. 60–64.
144. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред [Текст]. / Под ред. В.М. Москвина. – Москва : Стройиздат, 1975. – 240 с.
145. *Галушко А.И.* Внутренние напряжения в герметизирующих компаундах РЭА [Текст]. – Москва : Советское радио, 1974. – 104 с.
146. *Горчаков Г.И., Лифанов И.И., Терехин Л.Н.* Коэффициенты температурного расширения и температурные деформации строительных материалов [Текст]. – Москва : Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1968. – 167 с.
147. *Баженов Ю.М.* Технология бетона [Текст]. – Москва : Высшая школа, 1987. – 414 с.
148. *Ленг Ф.Ф.* Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст]. / Под ред. Л. Браутмана. – Москва : Мир, 1978. – С. 11–57.
149. *Крейндлин Ю.Г., Самойлович А.Г., Фиговский О.Л.* Прогнозирование работоспособности монолитных химически стойких облицовок [Текст]. – Москва : НИИТЭХИМ, 1988. – 34 с.
150. *Немец О.Ф., Гофман Ю.В.* Справочник по ядерной физике [Текст]. – Киев : Наукова думка, 1975. – 414 с.
151. *Чернышев А.Ю.* Высокопроникающие быстротвердеющие смеси для укрепления оснований автомобильных дорог : автореф. дисс. ... к.т.н. – Белгород, 2005. – 24 с.
152. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах [Текст]. – Москва : Металлургия, 1994. – 432 с.
153. *Найдич, Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах [Текст]. – Киев : Наукова думка, 1972. – 197 с.
154. *Nourbaksh S., Margoling H.* Processing of continuons-ceramicnber-reinforced intermetallic composites by pressure casting [Текст] // Mater. Sci and Eng.A, 1991. – № 1(2). – PP. 133–141.
155. *Баландин Г.Ф., Васильев В.А.* Физико-химические основы литейного производства [Текст]. – Москва : Машиностроение, 1971. – 216 с.
156. Механика разрушения серных композитов [Текст] / Е.В. Королёв, А.И. Еремкин, Н.М. Макридин и др. // Материалы I Международной научно-практической конференции «Оценка риска и безопасность строительных конструкций». – Воронеж : ВГАСУ, 2006. – Т.1. – С. 64–70.
157. *Фокин К.Ф.* Строительная теплотехника ограждающих частей зданий [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1973. – 273 с.

158. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии – Часть 1: Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты [Текст]. – Москва : Химия, 1995. – 400 с.
159. *Шестаков В.М.* Основы гидрогеологических расчетов при фильтрации из хранилищ промышленных стоков [Текст]. – Москва : ВНИИ «Водгео», 1961. – 100 с.
160. *Рубецкая Т.В., Москвин В.М., Бубнова Л.С.* Определение скорости коррозии цементного камня, раствора или бетона при постоянном воздействии на них агрессивных сред [Текст] // Защита от коррозии строительных конструкций. – Москва : Стройиздат, 1971 – С. 60–63.
161. *Поляков К.А., Сломанская Ф.Б., Полякова К.К.* Коррозия и химически стойкие материалы [Текст]. – Москва–Ленинград : Госхимиздат, 1953. – 203 с.
162. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия [Текст]. – Москва : Высшая школа, 1999. – 527 с.
163. Коррозия строительных материалов [Текст]. / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин и др. – Москва : Палеотип, 2007. – 176 с.
164. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты [Текст]. / В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоварова и др. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2000. – 320 с.
165. Коррозия [Текст]. / Под ред. Л.Л. Шрайера. – Москва : Металлургия, 1981. – 632 с.
166. *Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.* Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1966. – 407 с.
167. *Павлушкин Н.М.* Основы технологии ситалов [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1979. – 360 с.
168. Стеклокристаллические материалы для защиты от радиации [Текст]. / С.И. Егоров, А.П. Прошин, С.М. Саденко и др. – Пенза, 2004. – 186 с.
169. *Машикович В.П.* Защита от ионизирующих излучений [Текст]. – Москва : Энергоатомиздат, 1982. – 296 с.
170. *Козлов В.Ф.* Справочник по радиационной безопасности [Текст]. – Москва : Энергоатомиздат, 1999. – 520 с.

Отзывы и предложения авторы просят направлять по адресу:

129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26.,
ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»,
научно-образовательный центр
по направлению «нанотехнологии»
E-mail: science@nocnt.ru

Научное издание

Королев *Евгений Валерьевич*
Баженов *Юрий Михайлович*
Смирнов *Владимир Алексеевич*

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАРИАТРОПНО-КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Редактор *Т.В. Зоммер*
Дизайн обложки *В.А. Смирнов, Е.В. Королев*
Компьютерная верстка *В.А. Смирнов, Т.В. Зоммер*

Подписано в печать 30.12.2011 г. Формат 70×100 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

И-337. Объем 19 печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 6

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет».
Ред.-изд. центр. Тел. (499) 188-29-75, (499) 183-97-95.
e-mail: statyamgsu@yandex.ru, e-mail: rio@mgsu.ru.
Отпечатано в типографии МГСУ.
Тел. (499) 183-91-90, (499) 183-67-92, (499) 183-91-44. E-mail: info@mgsuprint.ru.
129337, Москва, Ярославское ш., 26